JAN 22 1941

Seite
334
343

NEUE FOLGE · BAND 159 · HEFT 1—4

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

Unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie
herausgegeben von
H. STAUDINGER-FREIBURG/BR.

Unter Mitwirkung von

O. DIELS-Kiel / H. VON EULER-Stockholm
F. A. HENGLEIN-Karlsruhe/B. / W. HÜCKEL-Breslau
H. MEERWEIN-Marburg / P. PFEIFFER-Bonn
B. RASSOW-Leipzig / W. RÖHRS-Berlin
R. SCHWARZ-Königsberg/Pr.
E. WALDSCHMIDT-LEITZ-Prag
E. WEITZ-Gießen

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Ausgegeben am 5. Juli 1941

INHALT

Seite

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Kaiserlichen Universität Tokio und der Pharmazeutischen Fachschule Tokio.

Eiji Ochiai und Sodiu Kuroyanagi: Molekülverbindungen von Harnstoffderivaten. Mit 9 Abbildungen 1

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn a. Rh.

P. Pfeiffer und H. H. Roos: Autoxydationserscheinungen bei Anilen der Indandionreihe. II. 13

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese des Primverins, des Hauptglucosids des gebräuchlichen Himmelschlüssels (Primula officinalis) . . . 36

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

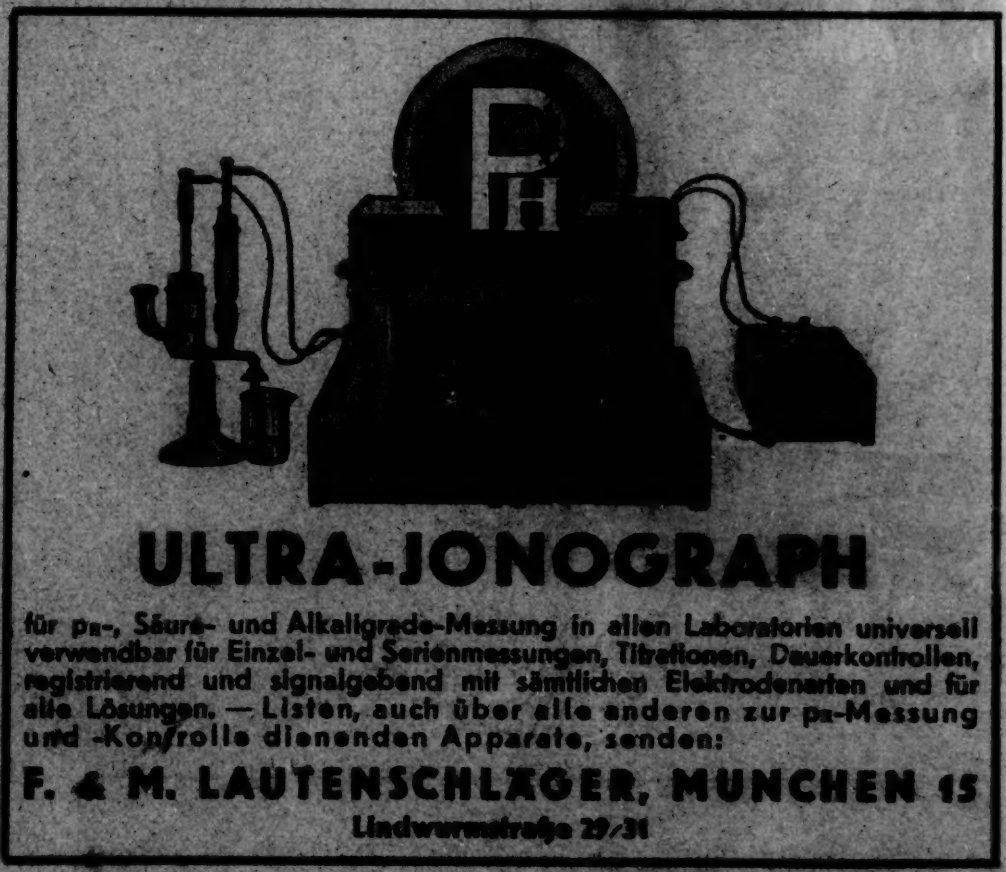
H. Staudinger und K. Eder: Molekulargewichtsbestimmungen und Viscositätsuntersuchungen an abgebauten Cellulosetriacetaten. 271. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. Mit 5 Abb. 39

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Helsinki (Suomi, Finnland).

N. V. Toivonen, V. Alfthan, L. H. Böök, M. I. Erich und E. K. Heino: Zur Chemie der synthetischen Diterpene, I. Dimerisation der Fenchene mit Tonkatalysatoren: β-Difenchen. Mit 1 Abbildung 70

Mitteilung aus dem Organisch- Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Szeged (Ungarn).

Elemér Vinkler: Über das (Anti-phenyl)-phenyl-thio-methyl-ketoxim. Ein Versuch zur Synthese von Benzo-meta-thiazin-Abkömmlingen 115



Journal für praktische Chemie

N. F. Band 159, Heft 1—4 5. Juli 1941

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Kaiserlichen Universität Tokio und der Pharmazeutischen Fachschule Tokio

Molekülverbindungen von Harnstoffderivaten

Von **Eiji Ochiai** und **Sodiu Kuroyanagi**

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Januar 1941)

Bekanntlich haben die Molekülverbindungen, die aus den Komponenten: Barbitursäurederivat und Phenylmethylpyrazolonderivat gebildet werden[1]), als Medikament große Erfolge zu verzeichnen. Weiter sind verschiedene Molekülverbindungen aus Harnstoff mit Phenolen schon bekannt.[2]) Von den Harnstoffderivaten hat Kremann[3]) nachgewiesen, daß Monomethylharnstoff, symm.- sowie asymm.-Dimethylharnstoff mit Phenol Molekülverbindungen bilden.

Zur Erweiterung der Kenntnis dieser Produkte haben wir untersucht[4]), ob sich Molekülverbindungen des binären Systems aus Methylharnstoff, Phenylharnstoff oder Butyrylharnstoff mit Phenolen, Carbonsäuren, Pyramidon usw. bilden oder nicht. Hiernach bildet Butyrylharnstoff keine Verbindung, während Methylharnstoff mit p-Nitrophenol im Verhältnis 1:1 und Phenylharnstoff mit p-Nitrophenol im Verhältnis 1:1, mit Resorcin im Verhältnis 1:1, sowie 1:5 Molekülverbindungen bilden. Ferner haben wir das binäre System aus Propionylharnstoff

[1]) P. Pfeiffer, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **146**, 98 (1925); P. Pfeiffer u. O. Angern, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **154**, 276 (1926); R. (Sédél,) Seydel, Inaugural-Dissertation der Universität Bonn (1928); Pfeiffer u. E. Ochiai, J. pr. Chem. [2] **136**, 129 (1933).

[2]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen (1927) 313, 114; A. S. Wetrow, C. **1938**, II, 1755; K. Hrynakowski u. F. Adamanis, C. **1940**, II, 1121.

[3]) Mh. Chem. **31**, 843 (1910).

[4]) J. pharmac. Soc. Japan **58**, 851 (1938).

mit p-Nitrophenol bzw. 2-Mercapto-4-methylthiazol untersucht, mit dem Ergebnis, daß hierbei ebenfalls keine Molekülverbindung entsteht.

Hiernach können die Alkyl- bzw. Aryl-harnstoffe, wie der Harnstoff selbst, Molekülverbindungen bilden, dagegen scheint das Monoureid*) diese Eigenschaft verloren zu haben. Das ist merkwürdig, weil sich die Barbitursäure, die ein Diureid*) ist, an Sarkosinanhydrid bzw. Pyrazolonderivaten[5]) anlagern kann.

Um das Verhalten an kettenartigen Diureiden zu prüfen, haben wir das binäre System aus N,N′-Dipropionylharnstoff mit den unten angegebenen 13 Verbindungen untersucht.

1. Resorcin
2. p-Nitrophenol
3. 2-Mercapto-4-methylthiazol
4. Phenylharnstoff
5. Phenylthioharnstoff
6. Diphenylamin
7. Pyramidon
8. Diäthylbarbitursäure
9. m-Nitrobenzaldehyd
10. Sulfanylamid[6])
11. p-Sulfanylamidobenzolsulfodimethylamid[6])
12. Sulfapyridin[6])
13. Sulfathiazol.

7—13 bilden keine Verbindungen, während 1 und 6 je im Verhältnis 2:1 und 2—5 je im Verhältnis 1:1 Molekülverbindungen bilden.

Ferner wurden die binären Systeme aus Phenylthioharnstoff, Benzylthioharnstoff, Acetylthioharnstoff, sowie die ihnen verwandten heterocyclischen Verbindungen, 2-Mercapto-4-methylimidazol-5-carbonsäureäthylester und 2-Mercapto-4-methylthiazol, mit p-Nitrophenol bzw. Resorcin untersucht. Phenylthioharnstoff, Benzylthioharnstoff, Acetylthioharnstoff und 2-Mercapto-4-methylimidazol-5-carbonsäureäthylester bilden keine Molekülverbindung; nur 2-Mercapto-4-methylthiazol bindet p-Nitrophenol bzw. Resorcin im Verhältnis 1:1 bzw. 3:1. Hieraus folgt, daß Thioharnstoffderivate im Vergleich zu den entsprechenden Harnstoffderivaten weniger Neigung besitzen,

---

*) Anmerkung des Herausgebers: Der Verfasser bezeichnet als Monoureide die mit einem Säurerest substituierten Harnstoffderivate; als Diureide solche, die an zwei Gruppen substituierte Säurereste enthalten.

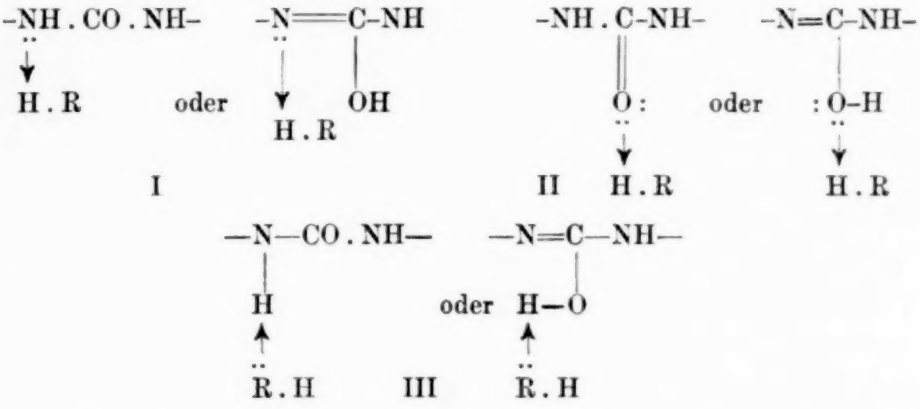
[5]) R. Seydel, Inaugural-Dissertation der Universität Bonn (1928), 24, 63.

[6]) S. Kuroyanagi, J. pharmaz. Soc. Japan **60**, 301—03 (1940).

sich an Phenole anzulagern. Ferner wurde das System Phenylthioharnstoff–Phenylharnstoff untersucht. Es gab ebenfalls keine Molekülverbindung.

Aus diesen Ergebnissen kann man entnehmen, daß Harnstoff, Alkyl- bzw. Arylharnstoff und Diureide oftmals fähig sind, Molekülverbindung zu bilden, und zwar mit den Verbindungen, die ein aktives Wasserstoffatom oder eine Säureimid-Gruppe enthalten.

Danach nehmen wir an, daß Harnstoff und seine Derivate durch Wasserstoff-Bindung (Hydrogen Bond) Molekülverbindungen bilden können. Sie geben Molekülverbindung, wenn sie mit einem anderen Molekül eine stabile Wasserstoff-Bindung eingehen. Hierbei sind drei Bindungsarten: I, II und III möglich, weil das Wasserstoffatom, sowie das Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom in ihrem gemeinsamen Grundskelett imstande ist, sich an der Bildung einer Wasserstoff-Bindung zu beteiligen.

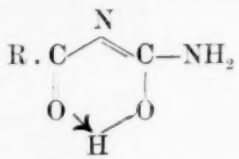


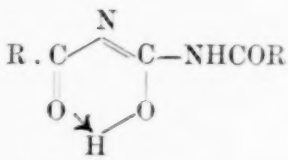
Die Formel I stimmt mit der Ansicht von Hrynakowski und Adamanis[7]) überein, die sie bei der Anlagerung von Harnstoff an Phenole annahmen. Das ist zwar nicht ausgeschlossen; man kann aber damit nicht erklären, warum Thioharnstoffderivate im Gegensatz zu den entsprechenden Harnstoffderivaten mit Phenolen keine Molekülverbindung bilden. Erst auf Grund der Formel II ist das verständlich. Bekanntlich sollte die Stabilität der Wasserstoff-Bindung des Phenolwasserstoffs beim Carbonyl viel größer sein als beim Thiocarbonyl[8]), so daß

[7]) C. **1940**, II, 1121.
[8]) L. Pauling, The Nature of Chemical Bond, 271, (1939).

die Bindung zwischen Thioharnstoffderivaten und Phenolen labil sein müßte.

Das Monoureid, das bis jetzt keine Molekülverbindung bildete, würde in seiner Pseudoharnstoff-Form durch Chelation des Enolwasserstoffes am Carbonyl einen stabilen Ring (IV)[9] bilden, so daß es schwierig scheint, es an andere Moleküle anzulagern. Das Diureid (V) enthält dagegen noch 1 Atom Carbonylsauerstoff mehr, welches am aktiven Wasserstoff anlagern kann, wie z. B. bei der Molekülverbindung des Dipropionylharnstoff–Phenylthioharnstoff-Systems.

IV 

V 

Beim Diureid ist auch die Formel III möglich, welche mit der Ansicht von Pfeiffer und seinen Mitarbeitern[10] übereinstimmt, die sie bei den Molekülverbindungen von Barbitursäurederivaten mit Pyrazolonderivaten bzw. Sarkosinanhydrid annehmen. Sein Imidwasserstoff zwischen zwei Carbonylen sollte viel aktiver sein als beim Aryl- bzw. Alkyl-harnstoff. Danach sollte sich der Imidwasserstoff nicht an Stickstoff, sondern an Carbonylsauerstoff anlagern, wie bei der Formel II.

Um die Annahme zu kontrollieren, haben wir das binäre System aus Harnstoff mit Phenylharnstoff, Monopropionylharnstoff bzw. Dipropionylharnstoff untersucht. Hierbei bildet nur das System Harnstoff-Dipropionylharnstoff im Verhältnis 1:1 eine Molekülverbindung, in Übereinstimmung mit der obigen Ansicht.

Beschreibung der Versuche

Die thermische Analyse der binären Systeme wurde nach der Methode von H. Rheinboldt[11] durchgeführt, und die so aufgenommenen Auftau-Schmelzkurven wurden kritisiert. Das Kurvenbild wurde nur von denjenigen Systemen gegeben, die Molekülverbindungen bilden.

---

[9] Seinen relativ höheren Schmelzpunkt können wir aber noch nicht erklären.

[10] R. Seydel, Inaugural-Dissertation der Universität Bonn (1928), 15.

[11] J. prakt. Chem. [2] **111**, 242 (1925).

A. Versuche mit Monopropionylharnstoff

Monopropionylharnstoff wurde aus Harnstoff und Propionylchlorid hergestellt. Weiße Nadeln aus Methanol. Trotz wiederholtem Umkrystallisieren konnten wir seinen Schmelzpunkt nicht höher als 204° steigern[12].

3,2850 mg Subst.: 4,950 mg CO_2, 2,090 mg H_2O.

$C_4H_8O_2N_2$ Ber. C 41,38 H 6,90 Gef. C 41,10 H 7,12

Daten für die Auftauschmelzkurven

System mit p-Nitrophenol

% p-Nitrophenol	0	10,4	27,3	31,0	40,6	50	60	70	80	90	100
Auftaupunkte in °	202	130	93	93	93	93	93	93	93	93	111
Schmelzpunkte in °	204	200	191	188,5	181	170,5	158	135	106	105	113

Resultat: Keine Molekülverbindung

System mit 2-Mercapto-4-methylthiazol

% 2-Mercapto-4-methylthiazol	0	5,05	10,5	15,7	20,8	25,8	31,6	36,7	41,5	50,9	60
	70	80	90	98	100						
Auftaupunkte in °	202	150	118	95	79	78	78	78	79,5	82	82
	82	82	82	82	86						
Schmelzpunkte in °	204	202,5	200,5	198,5	197	195	192	190	187	179	171,5
	159	146	116	86	88						

Resultat: Keine Molekülverbindung

B. Versuche mit N, N'-Dipropionylharnstoff

N, N'-Dipropionylharnstoff wurde nach der Vorschrift von R. W. Stoughton[12] hergestellt. Schmp. 104—105,5°

Daten für die Auftauschmelzkurven

System mit Resorcin

% Resorcin	0	5	10	15,3	20,3	25,1	30,4	35,1	40,3	45	50
	55	60	65,3	70,1	75	80,1	85	89,9	100		
Auftaupunkte in °	104	89,5	82	81	81	81	67	56,5	56	56	56
	56	56	56	56	56	56	65	75	108		
Schmelzpunkte in °	105,5	101,5	97	90,5	83	83	82	79,5	73,5	67	60
	63	68	75	82	88	94	98	102,5	110		

Resultat: Eine Molekülverbindung (Resorcin: Dipropionylharnstoff = 1:2)[13]

[12]) R. W. Stoughton gaben für den Schmelzpunkt 210—211°. Vgl. C. 1939, I, 397.

[13]) Vgl. Abb. 1.

System mit p-Nitrophenol

% p-Nitrophenol	0	10,3	15,4	20	26,6	30	35	40	45	50,4	55
	60,1	63	65,4	70	75,2	80	85	89,9	95	100	
Auftaupunkte in °	104	82	76	75	75	75	75	76	78	73	70
	70	70	70	70	70	71,5	74	82	94	111	
Schmelzpunkte in °	105,5	98,5	94	90,5	84	78,5	79	80,5	81	80,5	78,5
	75	72	78	88	95	101	106	109	111,5	113	

Resultat: Eine Molekülverbindg. (p-Nitrophenol : Dipropionylharnstoff = 1:1) [14]

System mit 2-Mercapto-4-methylthiazol

% 2-Mercapto-4-methylthiazol	0	10	20	30	35	40	42	43	47	50	55
	60	64	70	73	80	90	100				
Auftaupunkte in °	104	71	71	71	71	71	71	69	66,5	65	65
	65	65	65	65	65	65	86				
Schmelzpunkte in °	105,5	100,5	94,5	88	84	80	78	77,5	76	76	75
	73	71	68,5	69	74	82	88				

Resultat: Eine unter Zersetzung schmelzende Molekülverbindung (2-Mercapto-4-methylthiazol : Dipropionylharnstoff = 1:1) [15]

System mit Phenylharnstoff

% Phenylharnstoff	0	2	4	5	10	15	20,2	25,3	30,2	35,1	40
	44	45	50	55	60	65	70	75	78	80,1	85
	90,2	95	100								
Auftaupunkte in °	104	102	101,5	101,5	101,5	101,5	101,5	101,5	101,5	102	117
	142	136	127	127	127	127	127	127	127	127	127
	127	127,5	145								
Schmelzpunkte in °	105,5	105	104,5	106,5	125	133	137	140	142,5	144	144,5
	145	145	144	143,5	141,5	139	137	133	130,5	132,5	135,5
	139	143	147								

Resultat: Eine Molekülverbindung (Phenylharnstoff: Dipropionylharnstoff = 1:1) [16]

System mit Phenylthioharnstoff

% Phenylthioharnstoff	0	5	10	15	20	25	30	35	40	42	45
	47	50	55,1	60	65	70,1	75	80	90	100	
Auftaupunkte in °	104	91,5	89	89	89	89	89	89	89	89	93
	94,5	94	94	94	94	94	94	95	112	152	
Schmelzpunkte in °	105,5	103	100	97	93,5	92	95	97	99	106	111
	112,5	115,5	120,5	125	129	134	137	141,5	148	154	

Resultat: Eine unter Zersetzung schmelzende Molekülverbindung (Phenylthioharnstoff : Dipropionylharnstoff = 1:1) [17]

[14]) Vgl. Abb. 2. [15]) Vgl. Abb. 3.
[16]) Vgl. Abb. 4. [17]) Vgl. Abb. 5.

System mit Diphenylamin

% Diphenylamin	0	10	20	30	33	35	38	40	50	60	70
	80	90	95	100							
Auftaupunkte in °	104	77,5	77	77	77,2	65	56,5	53	48	48	48
	48	48	48	52							
Schmelzpunkte in °	105,5	101	96	89	86	80	80,5	81	79	76	70
	62	52	51,5	54							

Resultat: Eine unter Zersetzung schmelzende Molekülverbindung (Diphenylamin : Dipropionylharnstoff = 1 : 2)[18]

System mit Pyramidon

% Pyramidon	0	7,03	10,45	15	20	25	30,6	35,1	40	45,2	50,5
	55	60,3	65,3	70	75,1	80	85	90	95	100	
Auftaupunkte in °	104	83	76	69	64	63	63	63	63	63	63
	63	63	63	63	63	66	70,5	78	85	104	
Schmelzpunkte in °	105,5	101	99,5	98	95,5	92,5	89	85,5	82	77	70,5
	67	69	77	82	87	92	96	100	104	106	

Resultat: Keine Molekülverbindung

System mit Veronal

% Veronal	0	5	10	15	18	20	25	30	40	50	57
	60	63	65	68	70	73	75	77	80	85	100
Auftaupunkte in °	104	95,5	95	95	95	95	95	95	95	95	95
	95	95	95	95	95	95	95	95	96	113	187
Schmelzpunkte in °	105,5	104	102	99,5	97	97	109	119	137,5	150	158
	162	166	168,5	171	172,5	174	175	176,6	178	180	189

Resultat: Keine Molekülverbindung

System mit m-Nitrobenzaldehyd

% m-Nitrobenzaldehyd	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Auftaupunkte in °	104	71	48	47	47	47	47	47	47	48	56
Schmelzpunkte in °	105,5	100	96	90	84,5	79	69	58	49,5	54	58

Resultat: Keine Molekülverbindung

System mit Sulfathiazol

% Sulfathiazol	0	5	10	18	20	30	40	45	50	55	60
	70	75	80	90	100						
Auftaupunkte in °	104	95	95	95	95	95	95	94	93	91	88
	85	86	88	137	194						
Schmelzpunkte in °	105,5	105	103	110	115	132	142,5	146	150,5	154	157
	163	165	170	182	196						

Resultat: Keine Molekülverbindung

[18] Vgl. Abb. 6.

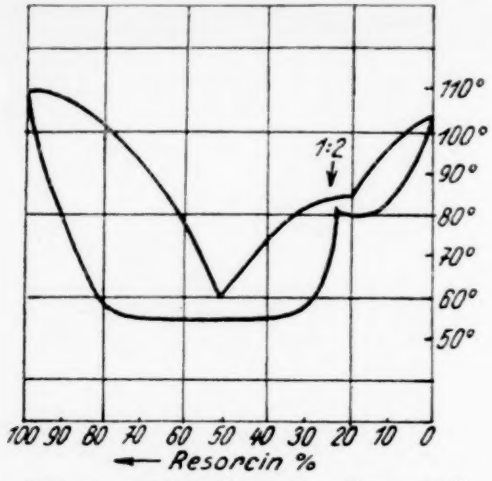


Abb. 1. N-N′-Dipropionylharnstoff + Resorcin

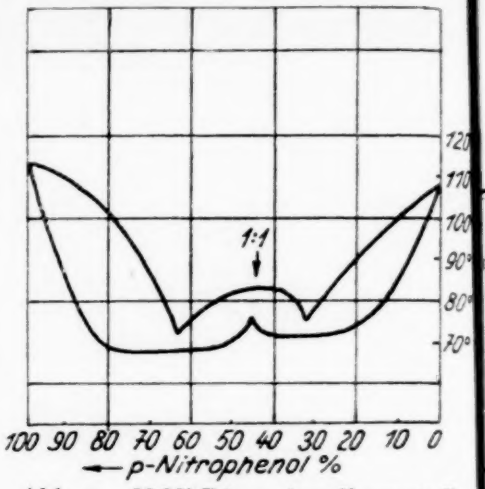


Abb. 2. N-N′-Dipropionylharnstoff + p-Nitrophenol

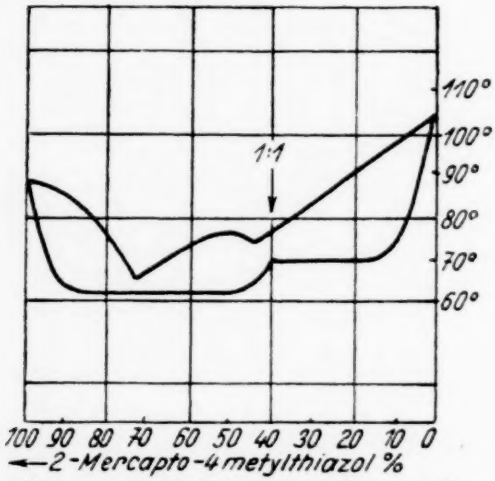


Abb. 3. N-N′-Dipropionylharnstoff + 2-Mercapto-4-methylthiazal

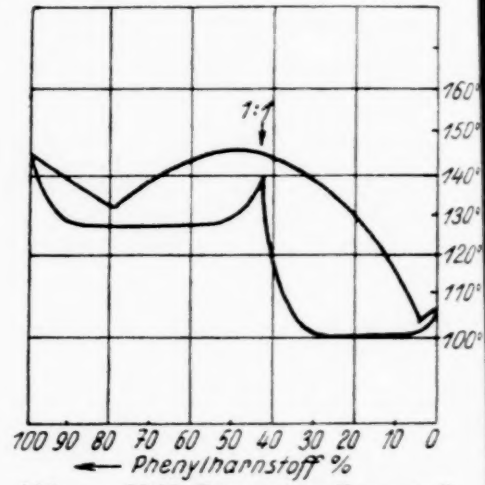


Abb. 4. N-N′-Dipropionylharnstoff + Phenylharnstoff

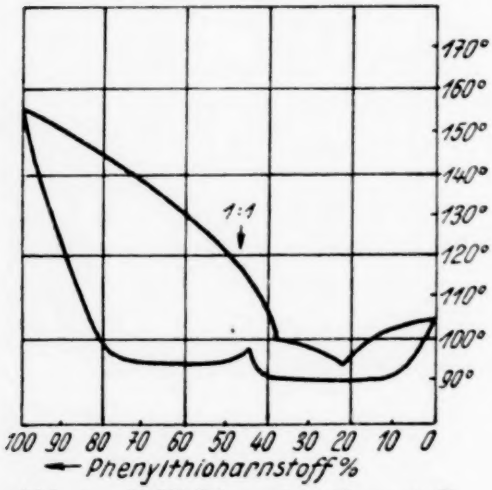


Abb. 5. N-N′-Dipropionylharnstoff + Phenylthioharnstoff

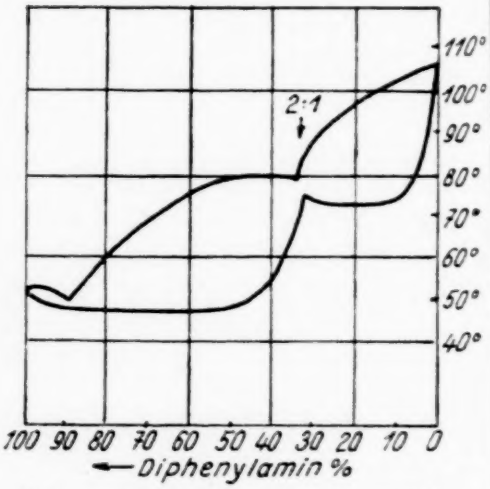


Abb. 6. N-N′-Dipropionylharnstoff + Diphenylamin

C. Versuche mit Thioharnstoffderivaten bzw. ihren Verwandten

1. Mit Phenylthioharnstoff

Daten für die Auftauschmelzkurven

System mit Phenylharnstoff

% Phenylharnstoff	0	10	20	30	40	45	50	55	60	65	70
	75	80	90	100							
Auftaupunkte in °	152	111	102	101	101	101	101	101	101	101	101
	101	101	115	145							
Schmelzpunkte in °	154	146	136	125	115	109	106,5	111	118	122	125
	128	133	139	147							

Resultat: Keine Molekülverbindung

System mit Resorcin

% Resorcin	0	10,3	17	19	23,3	30,9	33	35,5	38,1	43,3	47,6
	49	55,5	58	59,6	65,9	70,3	82	88,3	95,3	100	
Auftaupunkte in °	152	86	72	71	71	71	71	71	71	71	71
	71	71	71	71	71	71	71	81,5	98	108	
Schmelzpunkte in °	154	146,5	139	137	134	119	115	109	102	92	85,5
	83	75,5	73	78	89	94	104	106	108	110	

Resultat: Keine Molekülverbindung

System mit p-Nitrophenol

% p-Nitrophenol	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Auftaupunkte in °	152	85	77	77	79	80	80	80	81	93	111
Schmelzpunkte in °	154	142	136	126	117	102	88	89,5	101	109	113

Resultat: Keine Molekülverbindung

2. Mit Benzylthioharnstoff

Daten für die Auftauschmelzkurven

System mit Resorcin

% Resorcin	0	9,2	14,6	20	25,2	28,4	35,1	39,5	44,2	50	54,8
	59,5	62	63,7	68	76	79,7	84,3	91	95,8	100	
Auftaupunkte in °	157	122	102	88	84	84	84	84	84	84	84
	84	84	84	84	84	84	86	93	100	108	
Schmelzpunkte in °	159	157	152	146	140	137	129	122	115	107	99
	91	86	88	92	102	104	105,5	108	109	110	

Resultat: Keine Molekülverbindung

System mit p-Nitrophenol

% p-Nitrophenol	0	20	25,8	29,2	35,2	39,6	49,6	50,2	56	59,9	64,9
	70	72	75	80	85	90	100				
Auftaupunkte in °	157	88	84	84	84	84	84	84	85	86	87
	87	87	87	88	89,5	90	108				
Schmelzpunkte in °	159	146,5	142,5	139	134	130,5	120,5	120	112	107	99
	90	92	96	100,5	104	108	110				

Resultat: Keine Molekülverbindung

3. Mit Acetylthioharnstoff

Daten für die Auftauschmelzkurven

System mit Resorcin

% Resorcin . . .	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Auftaupunkte in °	163	98	79	79	79	79	79	79	79	79	108
Schmelzpunkte in °	165	159	149	138	123,5	110	90	87	98	105	110

Resultat: Keine Molekülverbindung

System mit p-Nitrophenol

% p-Nitrophenol	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Auftaupunkte in °	163	111	88	88	88	88	88	88	88	88	111
Schmelzpunkte in °	165	161	154	144	134	123	108	92	99	106,5	113

Resultat: Keine Molekülverbindung

4. Mit 2-Mercapto-4-methylimidazol-5-carbonsäureäthylester

Daten für die Auftauschmelzkurven

System mit Resorcin

% Resorcin	0	10	20	30	39,9	49,8	59,6	70	79,8	89,9	100
Auftaupunkte in °	227	Zers.	Zers.	78	78	78	78	78	78	88	108
Schmelzpunkte in °	229	Zers.	Zers.	197	178	153,5	123	86	94	105	110

Resultat: Keine Molekülverbindung

System mit p-Nitrophenol

% p-Nitrophenol	0	10	20	30	40	49,8	59,8	69,7	79,6	89,5	100
Auftaupunkte in °	227	Zers.	Zers.	Zers.	Zers.	92	99	99	99	99	111
Schmelzpunkte in °	229	Zers.	Zers.	Zers.	Zers.	185	154	131	101	108	113

Resultat: Keine Molekülverbindung

Mit 2-Mercapto-4-methylthiazol. Daten für die Auftauschmelzkurven

System mit Resorcin

% Resorcin	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50	55
	60	70	80,5	85	90	95	100				
Auftaupunkte in °	87	82	82	84	89	73	64	62	62	62	62
	62	62	62	63	71	91	108				
Schmelzpunkte in °	89	84	93	94	94,5	93,5	91	88,5	82	69	66
	72	85	96	100	103	107	110				

Resultat: Eine Molekülverbindung (Resorcin: 2-Mercapto-4-methylthiazol = 1:3)[19])

System mit p-Nitrophenol

% p-Nitrophenol	0	5,2	10	15	20	25	30	35	40,2	45,2	50
	51,4	55	60	65	70	75	80	85,1	90	95	100
Auftaupunkte in °	87	71	70	70	70	70	70	70	74	84	92
	93,5	88,5	86,5	86,5	86,5	86,5	86,5	86,5	87	90	111
Schmelzpunkte in °	89	84	79,5	74	78	84	88,5	91	93	94,5	95,2
	95,5	95	94	92,2	89,5	91,5	97	102	106	110	113

Resultat: Eine Molekülverbindung (p-Nitrophenol: 2-Merkapto-4-methylthiazol = 1:1)[20])

D. Versuche mit Harnstoff. Daten für die Auftauschmelzkurven

System mit N,N′-Dipropionylharnstoff

% N,N′-Dipropionylharnstoff	0	10	20	30	40	50	60	70	74,3	80	90
	94	95	96	97	98	99	100				
Auftaupunkte in °	130	118	118	118	118	118	119	123	125	98	97
	97	97	97	97	97	98	104				
Schmelzpunkte in °	132	129	126	121,5	126	128	129,5	130,5	130,5	130	123
	113	110	102	101	103	105	105,5				

Resultat: Eine Molekülverbindung (N,N′-Dipropionylharnstoff: Harnstoff = 1:1)[21])

System mit Monopropionylharnstoff

% Monopropionylharnstoff	0	5	10	15	20	30	40	50	58,2	66,5	79,6
	89	100									
Auftaupunkte in °	130	119	119	119	119	119	119	119	124	129	145
	168	202									
Schmelzpunkte in °	132	120	130	139	145,5	155	164	172	176,5	183	192
	196	204									

Resultat: Keine Molekülverbindung

System mit Phenylharnstoff

% Phenylharnstoff	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Auftaupunkte in °	130	119	106	106	106	106	106	106	106	108	145
Schmelzpunkte in °	132	130	127	122	118,5	115	111	116	126	135	147

Resultat: Keine Molekülverbindung

[19]) Vgl. Abb. 7. [20]) Vgl. Abb. 8. [21]) Vgl. Abb. 9.

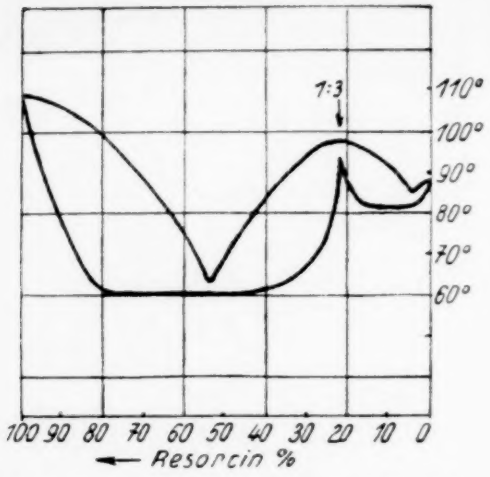


Abb. 7. 2-Mercapto-4-methylthiazol + Resorcin

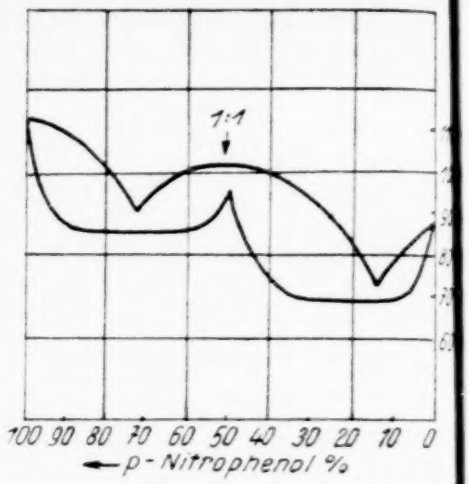


Abb. 8. 2-Mercapto-4-methylthiazol + p-Nitrophenol

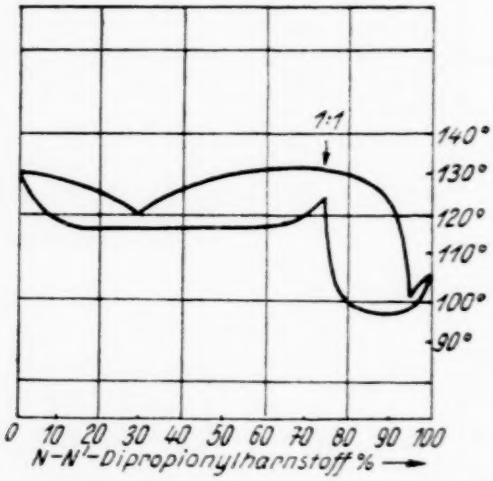


Abb. 9. Harnstoff + N-N'-Dipropionylharnstoff

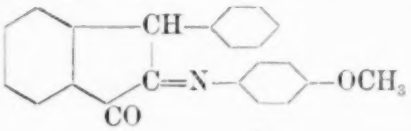
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Autoxydationserscheinungen bei Anilen der Indandionreihe II[1])

Von **P. Pfeiffer** und **H. H. Roos**

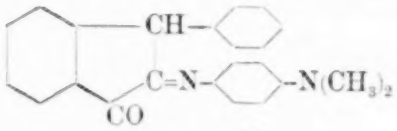
(Eingegangen am 15. März 1941)

In der ersten Mitteilung über Autoxydationserscheinungen[1]) ist gezeigt worden, daß die beiden tieffarbigen Azomethine



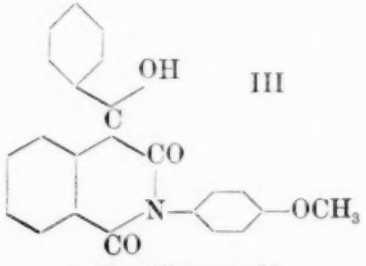
I

und



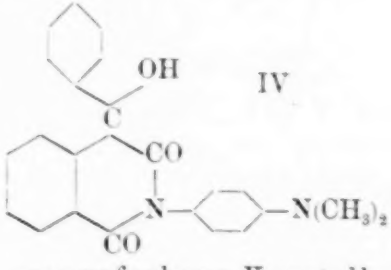
II

zwar in krystallisierter Form durch den Luftsauerstoff nicht angegriffen werden, daß sie aber in Lösung schnell pro Molekül zwei Sauerstoffatome aufnehmen, wobei unter Ringerweiterung schön krystallisierte, gelb bzw. orange gefärbte Verbindungen der Isochinolinreihe entstehen, denen die Konstitutionsformeln III und IV zuerteilt wurden:



III

gelbe Krystalle



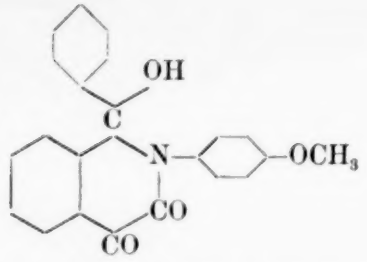
IV

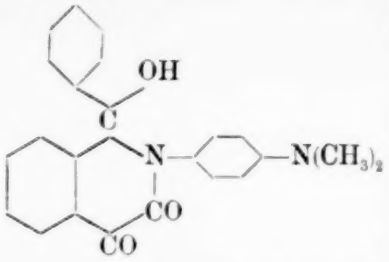
orangefarbene Krystalle

Diese Formeln sind dann später von Schönberg und Michaelis[2]) zu den Formeln V und VI abgeändert worden:

[1]) I. Mitteilung: P. Pfeiffer u. H. de Waal, Liebigs Ann. Chem. **320**, 185 (1935); vgl. auch P. Pfeiffer u. E. Milz, J. prakt. Chem. [2] **150**, 133 (1938).

[2]) A. Schönberg u. R. Michaelis, J. chem. Soc. **1937**, 109.

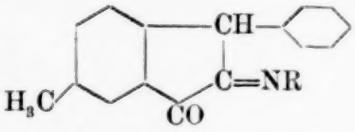
V 

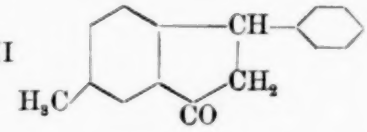
VI 

Wie aus einer Arbeit von P. Pfeiffer und E. Jaensch[1]) hervorgeht, muß der Formulierung der Autoxydationsprodukte durch Schönberg und Michaelis der Vorzug gegeben werden.

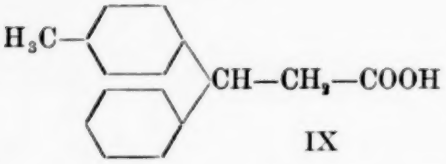
Die vorliegende Arbeit bringt neue Beispiele für die leichte Autoxydation von Inlandionderivaten.

Die ersten Autoxydationsversuche wurden mit den Anilen der Formel VII ausgeführt, die sich bequem aus dem 6-Methyl-3-phenyl-indanon VIII darstellen lassen. Dieses Methyl-

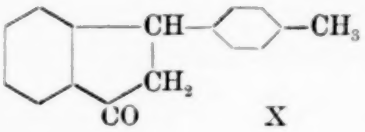
VII 

VIII 

phenyl-indanon ist seinerseits leicht zugänglich aus der p-Tolyl-phenyl-propionsäure IX, durch Behandeln ihres Chlorids mit Aluminiumchlorid.



IX



X

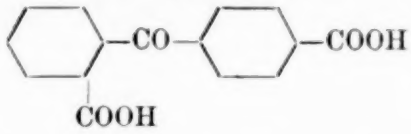
v. Braun und seine Mitarbeiter[2]), die zuerst den Ringschluß der p-Tolyl-phenyl-propionsäure zum Methyl-phenyl-indanon vom Schmp. 92° durchgeführt haben, sind nun der Ansicht, daß hierbei ein 4'-Methyl-3-phenyl-indanon X entsteht, indem nach ihnen der Ringschluß nach der nichtsubstituierten Phenylgruppe hin erfolgt. Hier liegt ein Irrtum vor.

Zur Aufklärung der Konstitution des Methyl-phenyl-indanons haben v. Braun und seine Mitarbeiter das Keton mit Salpetersäure im Bombenrohr oxydativ abgebaut und dabei

[1]) Erscheint binnen kurzem.

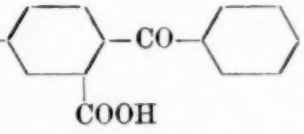
[2]) J. v. Braun, G. Manz u. E. Reinsch, Liebigs Ann. Chem. 468, 277 (1929).

ihrer Meinung nach die 2,4′-Benzophenon-dicarbonsäure XI erhalten, die zuerst von Limpricht[1]) beschrieben ist.

XI 

Wir haben den oxydativen Abbau des Indanonkörpers wiederholt. Nimmt man zur Oxydation eine Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2, so bildet sich eine nitrierte Benzophenondicarbonsäure. Eine stickstofffreie Säure erhält man aber dann, wenn man eine verdünntere Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,1 verwendet. Diese Dicarbonsäure ist nun im Gegensatz zu der Meinung von v. Braun und seinen Mitarbeitern nicht identisch mit der von uns näher untersuchten Limprichtschen 2,4′-Benzophenondicarbonsäure. Das ergibt sich ganz einwandfrei aus den krystallographischen Daten und den Schmelzpunkten der gut krystallisierten Methylester beider Säuren. Der Ester der Abbausäure schmilzt bei 119,5—120°, der Ester der Limprichtschen Säure bei 108°. Der Mischschmelzpunkt lag bei 89°.

Damit kommt für die Oxydationssäure des Methyl-phenyl-indanons die v. Braunsche Formel XI nicht mehr in Betracht; sie muß die Formel XII besitzen, da ja das Methyl-phenyl-indanon seiner Entstehung nach nur eine der beiden Formeln VIII oder X haben kann. Aus der Formel XII für die Oxy-

XII 

dationssäure folgt für unser Methyl-phenyl-indanon ohne weiteres die Formel VIII.

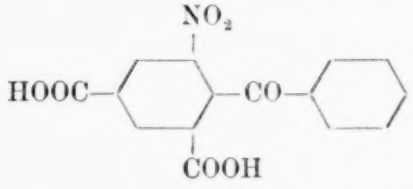
Um jeden Irrtum auszuschließen, ist dann noch die Säure XII nach Zincke[2]) synthetisiert worden, indem m-Xylol mit Benzylchlorid und Kupferpulver zum Benzyl-m-xylol kondensiert und dieser Kohlenwasserstoff mit Chromsäure oxydiert wurde. Die so erhaltene Keto-dicarbonsäure gab mit Methylalkohol und Schwefelsäure einen Dimethylester vom Schmp. 117—118°, der sich nach Schmelzpunkt, Aussehen und krystallographi-

[1]) H. Limpricht, Liebigs Ann. Chem. **309**, 98 (1899).
[2]) Th. Zincke, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 1761 (1876).

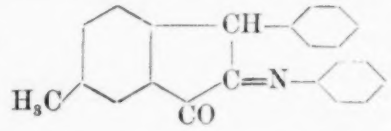
schen Eigenschaften (Auslöschungsschiefe) als identisch mit dem Ester der Abbausäure erwies und grundverschieden von dem Methylester der 2,4'-Benzophenon-dicarbonsäure (der Limprichtschen Säure) war, deren Schmelzpunkt bei 108° liegt.

Die v. Braunsche Ringschlußregel, die besagt, daß jedes Wasserstoffatom im Benzolkern leichter abgespalten wird als das zur Methylgruppe m-ständige im Toluolkern, kann also in dieser allgemeinen Fassung nicht aufrecht erhalten werden.

Die aus dem Indanonkörper mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 erhaltene stickstoffhaltige Abbausäure ist nach alledem ein Nitroderivat der 2,4-Benzophenondicarbonsäure, vielleicht von der Formel XIII; doch muß die Stellung der Nitrogruppe noch näher bestimmt werden.

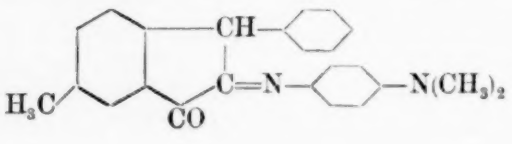
XIII 

Kondensiert man nun das Methyl-phenyl-indanon mit Nitrosobenzol, so werden zwei Verbindungen erhalten. Die eine von beiden krystallisiert in dunkelvioletten Nadeln vom Schmp. 155°; sie ist das normale Azomethin der Formel XIV.

XIV 

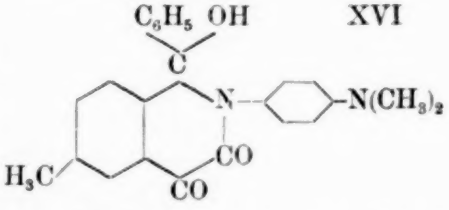
Die zweite Verbindung bildet gelbe Krystalle, die unter vorhergehender Rotfärbung bei 230° zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen; sie enthält pro Molekül 1 Sauerstoffatom mehr als das Azomethin. Über ihre Konstitution können wir noch keine bestimmten Aussagen machen.

Das Kondensationsprodukt des Indanonkörpers mit p-Nitroso-dimethylanilin krystallisiert aus Alkohol unter Stickstoff in fast schwarzen Krystallen vom Schmp. 146°. Es besitzt die Konstitutionsformel XV. An der Luft ist die krystalli-

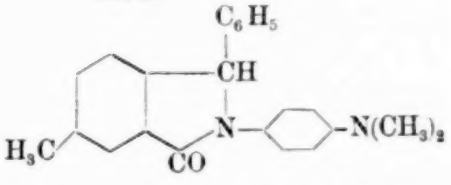
XV 

sierte Verbindung wochenlang unverändert haltbar. In Lösung aber tritt bald Autoxydation ein, wobei die anfangs je nach dem Lösungsmittel grüne bis blaue Lösungsfarbe in Rot übergeht. Die Natur des Lösungsmittels spielt hierbei eine untergeordnete Rolle; es ist gleichgültig, ob man Alkohol, Benzol, Pyridin, Äther oder Eisessig als Lösungsmittel nimmt. Das Autoxydationsprodukt, das unter Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff entsteht, bildet orangerote Krystalle vom Schmp. 164 bis 165°; es kommt ihm nach den Untersuchungen, die beim methylfreien Grundkörper durchgeführt worden sind[1]), die Konstitutionsformel XVI zu. Es ist also ein carbocyclischer 5-Ring bei der Autoxydation zu einem heterocyclischen 6-Ring erweitert worden.

XVI

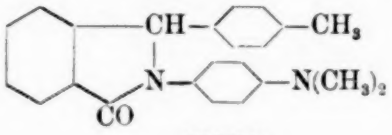


XVII

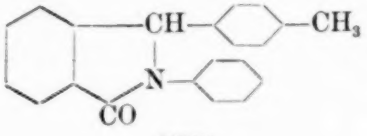


Erwärmt man das Autoxydationsprodukt mit Kalilauge, so tritt unter CO_2-Entwicklung eine Ringverengerung ein und es bildet sich, in voller Analogie zum Verhalten des Grundkörpers, ein Isoindolderivat der Formel XVII, das in blaßgelben Nädelchen vom Schmp. 267,5° krystallisiert.

Durch Umsatz von p-Tolylphthalid mit p-Amino-dimethylanilin konnten wir leicht ein zu der Verbindung XVII isomeres Isoindolderivat von der Formel XVIII (Schmp. 229,5°



XVIII



XIX

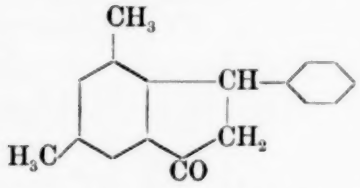
synthetisieren. Die Tatsache, daß das Isoindolderivat XVIII von dem Abbauprodukt XVII verschieden ist, zeigt erneut, daß die v. Braunsche Formulierung des Methyl-phenyl-indanons nicht zu Recht besteht; denn nach der v. Braunschen Konsti-

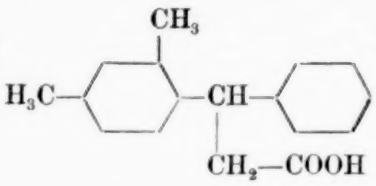
[1]) Vgl. P. Pfeiffer u. H. de Waal, a. a. O.; A. Schönberg u. H. Michaelis, a. a. O.

tutionsformel des Indanonkörpers müßten die beiden Isoindolkörper identisch sein.

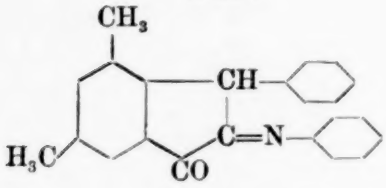
Durch die Darstellung des Isoindolkörpers XIX haben wir diese Verbindungsklasse weiter vervollständigt.

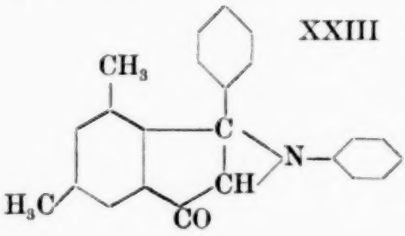
Eine zum Methyl-phenyl-indanon homologe Verbindung ist der Dimethylkörper XX. Er entsteht leicht durch Ringschluß

XX 

XXI 

aus der β-m-Xylyl-hydrozimtsäure XXI, die in sehr reiner Form vom Schmp. 120—120,5° durch Anlagerung von m-Xylol an Zimtsäure erhalten wurde[1]). Das Dimethyl-phenyl-indanon krystallisiert in blaßgelben, monoklinen Nadeln vom Schmelzpunkt 76,5—77,5°. Läßt man auf dieses Keton Nitrosobenzol einwirken, so entstehen nebeneinander zwei Verbindungen von der Formel $C_{23}H_{19}ON$. Die eine von ihnen, die leider nur einmal in krystallisierter Form isoliert werden konnte, bildet große, violette Krystalle; in ihr liegt — wie die tiefe Farbe zeigt — zweifellos das Anil XXII vor. Der isomeren Verbindung, die hellgelb gefärbt ist und bei 138° schmilzt, erteilen wir provisorisch die Formel XXIII.

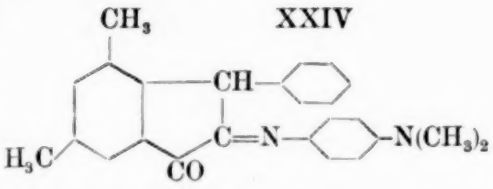
XXII 

XXIII 

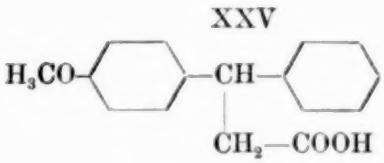
Bei der Kondensation des Ketons mit p-Nitroso-dimethylanilin entstehen ebenfalls zwei Verbindungen. Die eine krystallisiert in grünlich schimmernden dunkelbraunen Nädelchen vom Schmp. 141,5—142°. Hier liegt der normale Anilkörper

[1]) Vgl. hierzu C. Liebermann u. A. Hartmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 959 (1892) und W. Karsten, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 1581 (1893); die von ihnen beschriebene Xylylhydrozimtsäure war noch unrein.

der Formel XXIV vor. Die zweite Verbindung — orangerote Nädelchen vom Schmp. 193° — enthält ein Sauerstoffatom mehr als der normale Anilkörper. Seine Konstitution ist noch nicht aufgeklärt.



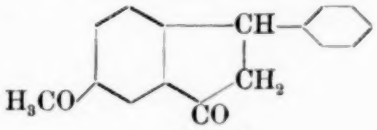
XXIV



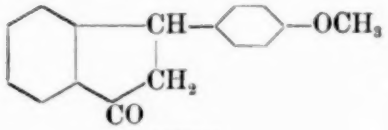
XXV

Ein drittes Indanon, ein Methoxy-phenyl-indanon, wurde, ausgehend von der β-p-Anisyl-hydrozimtsäure XXV, dargestellt. Diese Säure ist bereits von R. Fosse[1]) durch Einwirkung von Malonsäure auf p-Methoxy-benzhydrol erhalten worden. Bequemer stellt man sie durch Anlagerung von Anisol an Zimtsäure dar. Die Angaben von Fosse über Aussehen und Schmelzpunkt der Säure (121,5—122,5°) können wir bestätigen.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Chlorid der Säure bildet sich das gesuchte Methoxy-phenyl-indanon, dem die Konstitutionsformel XXVI oder XXVII zukommt, je



XXVI



XXVII

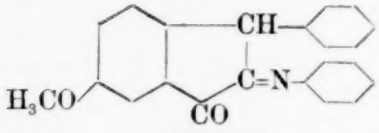
nachdem ob der Ringschluß nach dem methoxylierten oder dem nichtsubstituierten Phenylrest hin erfolgt. Da bei der methylierten Phenylhydrozimtsäure beim Ringschluß der substituierte Phenylrest bevorzugt wird, so erteilen wir dem methoxylierten Keton die Formel XXVI, die aber durch oxydativen Abbau überprüft werden muß.

Das neue Ringketon ist zunächst ölig; erst nach wochenlangem Stehen erstarrt es zu einer weichen, krystallinen Masse. Um es ganz rein zu erhalten, muß man es zunächst in das Oxim überführen und dieses dann spalten. Das Oxim tritt in zwei stereoisomeren Formen von den Schmp. 166,5 und 146,5°

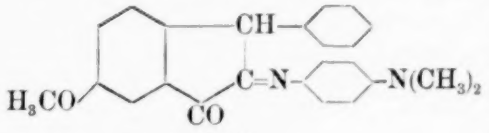
[1]) Compt. rend. **143**, 914 (1906).

auf. Beide Oxime geben bei der Hydrolyse das reine Keton vom Schmp. 59°.

Mit Nitrosobenzol geht das Keton in das tieffarbige Anil XXVIII über. Violette bis stahlblaue Nädelchen vom



XXVIII



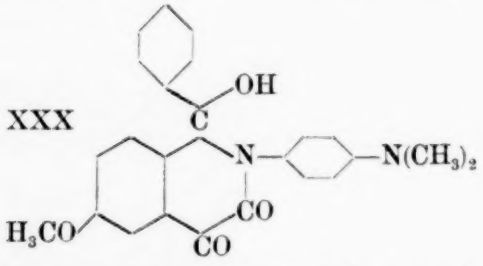
XXIX

Schmp. 103°. Das entsprechende Kondensationsprodukt mit Nitrosodimethylanilin besitzt die Konstitutionsformel XXIX. Da es in Lösung außerordentlich empfindlich gegen Luftsauerstoff ist, muß es unter Stickstoff aus ausgekochtem Alkohol umkrystallisiert werden: Grünstichig schwarze Blättchen vom Schmp. 104—105°, die sich an der Luft längere Zeit unverändert halten. In Lösung tritt schnell Autoxydation ein. Gemäß der folgenden Tabelle geht die Farbe der Lösungen, die ursprünglich grünblau bis grün gefärbt sind, in wenigen Stunden in Rotbraun bis Orange über:

Lösungsmittel	Farbe kurz nach dem Auflösen	Farbe nach 6 Stunden
Alkohol	blaugrün	rotbraun
Dioxan	grün	orangerot
Pyridin	„	„
Äther	„	„
Schwefelkohlenstoff	„	„

Bei dieser Autoxydation werden vom Anil pro Molekül 2 Sauerstoffatome aufgenommen, wobei unter Ringerweiterung das Isochinolinderivat XXX entsteht, welches aus Alkohol in

XXX



rotbraunen Blättchen vom Schmp. 165° krystallisiert. Seine Konstitution ergibt sich ohne weiteres aus der Formel des entsprechenden methoxylfreien Produkts (vgl. S. 1).

Versuchsteil

A. 6-Methyl-3-phenyl-indanon-(1) und seine Abwandlungen

1. 6-Methyl-3-phenyl-indanon-(1)

Darstellung des Ketons

Zur Darstellung des Ketons wird zunächst Zimtsäure durch Anlagerung von Toluol in β-γ-Tolyl-hydrozimtsäure übergeführt; dann wird die Tolyl-hydrozimtsäure über ihr Chlorid in den Indanonkörper verwandelt.

Die Darstellung der Tolyl-hydrozimtsäure erfolgte im wesentlichen nach Karsten[1]); sie schmolz bei 142°; der Mischschmelzpunkt mit Zimtsäure lag bei etwa 110°. Durch Einwirkung von Thionylchlorid ging die Säure glatt in ihr Chlorid über[2]). Hellgelbes Öl vom Sdp. 173° bei 6 mm Druck. Aus dem Chlorid entstand bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid das gesuchte Methyl-phenyl-indanon, das gemäß den Angaben von v. Braun[2]) und seinen Mitarbeitern in reinem Zustand bei 92—93° schmolz; Ausbeute 70% d. Th.

Auf folgendem Wege läßt es sich direkt in reiner Form erhalten, ohne die von den genannten Autoren vorgeschlagene Reinigung über das Oxim vornehmen zu müssen. Man fügt zu einer Lösung von 30 g Säurechlorid in 120 ccm Schwefelkohlenstoff in kleinen Anteilen 15 g feingepulvertes Aluminiumchlorid, verschließt das Reaktionsgefäß mit einem $CaCl_2$-Röhrchen und kühlt durch Eintauchen des Gefäßes in Eiswasser. Mit dem jeweiligen Zusatz von Aluminiumchlorid wartet man, bis die heftige Reaktion beendet ist. Nachdem das Ganze über Nacht gestanden hat, rührt man das Reaktionsgemisch in etwa 300 ccm verd. Schwefelsäure ein und schüttelt mit etwa 300 ccm Äther aus. Dann schüttelt man die ätherische Schicht 3-mal mit Sodalösung und 2-mal mit Wasser aus, trocknet sie über Chlorcalcium, dampft zur Trockne ein und krystallisiert den erstarrten Rückstand aus Alkohol um. Farblose Krystalle vom Schmp. 92—93°. Ausbeute 70% d. Th.

---

[1]) W. Karsten, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1579 (1893).

[2]) J. v. Braun, G. Manz u. E. Reinsch, Liebigs Ann. Chem. **468**, 291 (1929).

Konstitutionsbestimmung des Ketons

Abbau zur nitrierten 2,4-Benzophenondicarbonsäure. Man erhitzt 2 g Indanonkörper mit 1,5 ccm Salpetersäure (d = 1,2) $1^1/_2$ Stunden lang im Bombenrohr auf 190°, filtriert, dampft das Filtrat zur Trockne ein und vereinigt den Filterrückstand mit dem Trockenrückstand. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des rohen Oxydationsproduktes aus 50%-igem Alkohol, zunächst unter Zusatz von Tierkohle, erhält man farblose Kryställchen vom Schmp. 260°. Leicht löslich in Alkohol und Dioxan, sehr wenig löslich in Ligroin, Benzol und Chloroform.

4,099 mg Subst.: 8,545 mg CO_2, 1,130 mg H_2O.

$C_{15}H_9O_7N$ Ber. C 57,13 H 2,88 Gef. C 56,85 H 3,08

Zur näheren Charakterisierung führt man die Säure in ihren Methylester über, indem man sie in Methylalkohol löst und die Lösung nach Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure 6 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluß erwärmt. Aus Alkohol umkrystallisiert: Sehr feine, lange, farblose, glänzende Nädelchen vom Schmp. 129°.

5,027 mg Subst.: 10,935 mg CO_2, 1,810 mg H_2O. — 3,309 mg Subst.: 0,120 ccm N (22,5°, 753 mm).

$C_{17}H_{13}O_7N$	Ber.	C 59,46	H 3,81	N 4,08
	Gef.	„ 59,32	„ 4,03	„ 4,15

Abbau zur 2,4-Benzophenondicarbonsäure. Man erhitzt 2 g des Ketons mit 15 ccm Salpetersäure (d = 1,1) $1^1/_2$ Stunden lang im Bombenrohr auf 190°, filtriert die hellgrüne, krystalline Reaktionsmasse ab und trocknet sie neben Chlorcalcium. Dann löst man das Oxydationsprodukt zur Veresterung in Methylalkohol, gibt einige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu, läßt die Lösung einige Stunden lang auf dem Wasserbad sieden und arbeitet wie üblich auf. Aus Alkohol umkrystallisiert: Schöne, schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 119,5—120°. Ausbeute etwa 70% d. Th. Die Krystalle zeigen schiefe Auslöschung und gehören dem triklinen System an. Die maximale Auslöschungsschiefe in der Entwicklungszone beträgt etwa 38° (Auslöschungswinkel für n_a)[1].

[1]) Die krystallographischen Bestimmungen verdanken wir Prof. Dr. Chudoba-Bonn, dem wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Der Ester ist leicht löslich in Aceton, Pyridin, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

4,695 mg Subst.: 11,760 mg CO_2, 1,990 mg H_2O.

$C_{17}H_{14}O_5$ Ber. C 68,43 H 4,73 Gef. C 68,30 H 4,74

Synthese der 2,4-Benzophenondicarbonsäure[1]). Man stellt zunächst, im wesentlichen nach der Vorschrift von Th. Zincke[2]), aus m-Xylol und Benzylchlorid mit Hilfe von Kupferpulver 2,4-Dimethyl-diphenylmethan her. Farblose, viscose Flüssigkeit vom Sdp. 294—298°.

Nimmt man als Kondensationsmittel Aluminiumchlorid, so entsteht ein Reaktionsgemisch, aus dem sich statt des 2,4-Dimethyldiphenylmethans in geringer Menge ein Kohlenwasserstoff isolieren läßt, der unter 7 mm Druck bei 222—227° siedet und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, dann aus Ligroin farblose Krystalle vom Schmp. 165—167° bildet, die unter der Uviollampe schön blau fluorescieren. Nach dem Ergebnis der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung besitzt dieser Kohlenwasserstoff die Formel $C_{22}H_{22}$, nach der ein Dibenzyl-m-xylol vorliegt[3]).

4,694 mg Subst. (getr. i. V. bei 100°): 15,715 mg CO_2, 3,150 mg H_2O.

$C_{22}H_{22}$ Ber. C 92,31 H 7,69 Gef. C 92,22 H 7,58

0,0116, 0,0152 g Subst.: 0,1030, 0,2212 g Campher; $t = 19°$, 12°.

Ber. Mol.-Gew. 286 Gef. Mol.-Gew. 288, 278

Zur Oxydation des 2,4-Dimethyl-diphenylmethans zur entsprechenden Ketodicarbonsäure[4]) wird ein Gemisch von 15 g Kohlenwasserstoff und einer Lösung von 78 g Natriumbichromat in 170 ccm Wasser nach und nach unter kräftigem Schütteln mit 240 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, wobei starke Erwärmung eintritt. Der Versuch ist schnell beendet. Das harzige Reaktionsprodukt wird abgesaugt, in verd. Natronlauge gelöst

[1]) Nach Versuchen von Dr. S. Saure.

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 1761 (1876).

[3]) Vor kurzem hat auch H. Bredereck, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1414 (1939), ein Dibenzyl-m-xylol erhalten; Kondensation von m-Xylol mit Benzylchlorid bei Gegenwart von $BeCl_2$. Er beschreibt den Kohlenwasserstoff als farbloses Öl vom Sdp. 240—245° unter 14 mm Druck.

[4]) Vgl. hierzu Th. Zincke, a. a. O.

und aus der filtrierten alkalischen Lösung wieder mit Schwefelsäure ausgefällt. Dann löst man in Äther, filtriert die ätherische Lösung, trocknet sie mit Chlorcalcium, verdampft zur Trockne und löst den Rückstand in wenig Toluol. Aus der Toluollösung scheidet sich nach einiger Zeit die Ketosäure als körniges Produkt aus, das durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt wird. Schmelzpunkt des farblosen Krystallpulvers 278—280°. Mit Methylalkohol bei Gegenwart von H_2SO_4 läßt sich die Säure glatt verestern. Der Methylester krystallisiert nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Ligroin in schwach gelb gefärbten Nädelchen vom Schmelzpunkt 117—118°, die identisch mit dem durch Abbau erhaltenen Methylester (Schmp. 119,5—120°) sind. Das geht vor allem daraus hervor, daß die beiden Verbindungen das gleiche Aussehen haben, im gleichen System krystallisieren (im triklinen) und die gleiche maximale Auslöschungsschiefe von rund 38° für n_a besitzen.

Synthese der 2,4'-Benzophenondicarbonsäure. Man gibt zu einer Aufschlämmung von 0,5 g p-Tolylphthalid in verd. Natronlauge eine Lösung von 1,5 g Kaliumpermanganat in wenig Wasser und läßt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad bis zur Entfernung stehen. Dann filtriert man den gebildeten Braunstein ab, fällt aus der Lösung das Oxydationsprodukt mit Salzsäure aus und krystallisiert es aus 50%-igem Alkohol um. Farblose, säulenförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 235,5°; Ausbeute 90% d. Th.

4,793 mg Subst.: 11,030 mg CO_2, 1,790 mg H_2O.

$C_{15}H_{10}O_5$, H_2O Ber. C 62,47 H 4,20 Gef. C 62,75 H 4,18

Zur Überführung der Säure in ihren Methylester gibt man zu ihrer Lösung in Methylalkohol einige Tropfen konz. Schwefelsäure, erhitzt das Reaktionsgemisch etwa 6 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden und arbeitet wie üblich auf. Aus Alkohol umkrystallisiert: Farblose, flache säulenförmige Krystalle, die bei 108° schmelzen [Angabe in der Literatur 107°[1]]. Die Krystalle sind sanduhrförmig gebaut und gehören dem monoklinen System an. Der Mischschmelzpunkt dieses Esters

[1]) H. Limpricht, Liebigs Ann. Chem. **309**, 98 (1899).

mit dem isomeren Ester aus der 2,4-Benzophenondicarbonsäure (Abbausäure) liegt bei etwa 89°; die beiden Ester sind also sicher verschieden voneinander.

5,252 mg Subst.: 13,170 mg CO_2, 2,230 mg H_2O.

$C_{17}H_{14}O_5$ Ber. C 68,43 H 4,73 Gef. C 68,39 H 4,75

2. 6-Methyl-3-phenyl-1,2-indandion-2-anil

Man gibt zu der warmen Lösung von 4 g Indanonkörper und 3,5 g Nitrosobenzol in möglichst wenig Alkohol 3 Tropfen 10%-ige Natronlauge. Die Lösung färbt sich sofort tiefviolett; nach kurzer Zeit erstarrt sie zu einem dicken Krystallbrei. Das Kondensationsprodukt (Gesamtausbeute etwa 80% d. Th.) ist uneinheitlich. Es besteht zu etwa 85% aus einem ätherlöslichen Anteil von der Formel $C_{22}H_{17}ON$, in dem das gesuchte Anil vorliegt, und einem ätherunlöslichen Anteil $C_{22}H_{17}O_2N$, der ein Sauerstoffatom mehr als das Anil enthält.

Anil. Man krystallisiert den ätherlöslichen Anteil aus Ligroin um. Dunkelviolette Nadeln, die beim Verreiben ein dunkelmarineblaues Pulver geben und bei 155° schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Äther, weniger gut löslich in Alkohol und Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot gefärbt.

5,249 mg Subst.: 16,353 mg CO_2, 2,620 mg H_2O. — 9,816 mg Subst.: 0,387 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{22}H_{17}ON$	Ber.	C 84,88	H 5,47	N 4,50
	Gef.	„ 84,88	„ 5,59	„ 4,55

Sauerstoffreichere Verbindung. Der in Äther unlösliche Anteil des Kondensationsproduktes wird aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Eigelbe Krystalle, die sich bei etwa 205° orange färben, bei etwa 225° rot werden und bei 230° zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen. Löslich in Pyridin und Chlorbenzol, schwerer löslich in Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Alkohol und Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefroter Farbe.

4,600 mg Subst.: 13,615 mg CO_2, 2,000 mg H_2O. — 3,047 mg Subst.: 0,119 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{22}H_{17}O_2N$	Ber.	C 80,74	H 5,20	N 4,28
	Gef.	„ 80,69	„ 4,87	„ 4,50

Unsere Versuche, die gelbe Substanz mit o-Phenylendiamin in ein Chinoxalinderivat überzuführen, waren ergebnislos. Verseifungsversuche mit Alkali waren ebenfalls ohne Erfolg. Mit Hydroxylamin trat keine Oximierung ein.

3. 6-Methyl-3-phenyl-1,2-indandion-2(4′-dimethylaminoanil)

Man löst 5 g Indanonkörper und 3,4 g p-Nitrosodimethylanilin unter Erwärmen in einer Stickstoffatmosphäre in wenig ausgekochtem Alkohol und setzt etwa 10 Tropfen 10%-ige wäßrige Natronlauge hinzu. Die Flüssigkeit gerät dann ins Sieden und färbt sich dunkel-rotbraun. Nach dem Abkühlen krystallisiert das Kondensationsprodukt (80% Ausbeute) in dunklen, fast schwarzen Krystallen aus, die beim Verreiben ein grünstichig schwarzes Pulver geben. Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus ausgekochtem Alkohol in einer Stickstoffatmosphäre erhält man fast schwarze Krystalle vom Schmp. 146°, die unter dem Mikroskop nur Spuren einer orangeroten Beimengung (Autoxydationsprodukt) erkennen lassen. Leicht löslich mit tief graublauer Farbe in Benzol, mit dunkelgrüner Farbe in Pyridin, mit grüner Farbe in Eisessig, mit dunkelgrüner Farbe in Dioxan, mit blaugrüner Farbe in Chloroform, gut löslich mit dunkelblauer Farbe in Äther und Ligroin, weniger gut löslich mit blaugrüner Farbe in Methyl- und Äthylalkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett gefärbt.

Während der Anilkörper in trocknem Zustand an der Luft und im Licht nicht verändert wird, wird er in Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich durch den Luftsauerstoff oxydiert, indem pro Molekül 2 Atome Sauerstoff aufgenommen werden und die Farbe der Lösungen, die ursprünglich je nach dem Lösungsmittel blau bis grün ist, nach rot umschlägt.

5,296 mg Subst.: 15,575 mg CO_2, 2,908 mg H_2O. — 3,216 mg Subst.: 0,213 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{24}H_{22}ON_2$	Ber. C 81,36	H 6,22	N 7,91
	Gef. „ 80,19	„ 6,22	„ 7,91

Der um etwa 1% zu niedrige C-Gehalt wird dadurch bedingt, daß der Verbindung eine geringe Menge Autoxydationsprodukt beigemischt war.

4. Autoxydationsprodukt des Dimethylaminoanils (Formel XVI)

Eine Lösung des Dimethylaminoanils in Alkohol wird unter Durchleiten von Sauerstoff mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt und dann stark eingeengt. Es krystallisiert so allmählich in sehr guter Ausbeute (90% d. Th.) das Autoxydationsprodukt aus, welches aus Ligroin umkrystallisiert wird. Orangerote Krystalle, die bei 164—165° schmelzen. Beim Grundkörper der Reihe, dem Dimethylaminoanil des 3-Phenylindandions erfolgt die Autoxydation wesentlich schneller als im vorliegenden Fall.

Die orangeroten Krystalle zeigen in konz. Schwefelsäure keine Halochromie. Aus den Lösungen in wäßrigen Säuren wird mit Ammoniak das unveränderte Produkt ausgefällt.

5,193 mg Subst.: 14,255 mg CO_2, 2,750 mg H_2O. — 2,757 mg Subst.: 0,172 ccm N (24,5°, 764 mm).

$C_{24}H_{22}O_3N_2$	Ber. C 74,62	H 5,70	N 7,26
	Gef. „ 74,84	„ 5,88	„ 7,20

5. Abbau des Autoxydationsproduktes zu einem Isoindolderivat (Formel XVII)

Man schlämmt 200 mg des Autoxydationsproduktes in 10 ccm 20%-iger Kalilauge auf, gibt einige Tropfen Alkohol hinzu und kocht 6 Stunden lang am Rückflußkühler. Das Autoxydationsprodukt geht allmählich in Lösung, dann kommt es zur Abscheidung eines orangegelben Pulvers. Nach dem Erkalten säuert man das Reaktionsgemisch mit Salzsäure an, filtriert, macht alkalisch, saugt den krystallinen Niederschlag ab und trocknet ihn auf Ton. Aus Alkohol umkrystallisiert: Grünlich schimmernde, fast farblose Nädelchen, die sich gegen 260° braun färben und bei 267,5° schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Chlorbenzol, löslich in Pyridin und Alkohol, fast unlöslich in Äther, Eisessig und Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst fast farblos.

5,233 mg Subst.: 15,410 mg CO_2, 2,980 mg H_2O. — 3,220 mg Subst.: 0,229 ccm N (23°, 764 mm).

$C_{23}H_{22}ON_2$	Ber. C 80,66	H 6,48	N 8,19
	Gef. „ 80,31	„ 6,37	„ 8,24

Unsere Versuche, den Isoindolkörper mit Hilfe von Schwefelsäure in das entsprechende Phthalid überzuführen, führten nicht zum Ziel. In der Grundreihe (bei der methylfreien Verbindung) läßt sich diese Reaktion leicht verwirklichen.

6. Synthese eines isomeren Isoindolderivates (Formel XVIII)

Man erhitzt ein Gemisch von 0,8 g p-Tolylphthalid[1]) und 3 g Dimethyl-p-phenylendiamin am Steigrohr zum gelinden Sieden. Nach etwa 20 Minuten setzt die Reaktion, die an dem charakteristischen prasselnden Geräusch, welches die zurückfließenden Wassertropfen in der heißen Flüssigkeit verursachen, zu erkennen ist, ein. Nachdem man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt hat, läßt man erkalten und gibt die 10-fache Menge Alkohol hinzu. Es scheidet sich so in etwa 90%-iger Ausbeute ein feines, graugrünes Pulver ab, das mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert wird. Feine, hellgrünlich-gelbe Nädelchen, die bei 229,5° schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol und Aceton, löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther, Ligroin und verd. Natronlauge. Konz. Schwefelsäure löst farblos.

4,470 mg Subst.: 13,195 mg CO_2, 2,600 mg H_2O. — 3,179 mg Subst.: 0,229 ccm N (23,5°, 763 mm).

$C_{23}H_{22}ON_2$	Ber.	C 80,66	H 6,48	N 8,19
	Gef.	„ 80,50	„ 6,51	„ 8,35

Kondensiert man p-Tolylphthalid statt mit Dimethyl-p-phenylendiamin mit Anilin, so erhält man ein Isoindolderivat der Formel $C_{21}H_{17}ON$ (Konstitutionsformel XIX), welches als Grundkörper der obigen Verbindung aufgefaßt werden kann. Aus Ligroin umkrystallisiert: Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 190°.

4,487 mg Subst.: 13,870 mg CO_2, 2,310 mg H_2O. — 2,840 mg Subst.: 0,116 ccm N (23°, 763 mm).

$C_{21}H_{17}ON$	Ber.	C 84,24	H 5,68	N 4,68
	Gef.	„ 84,30	„ 5,76	„ 4,73

[1]) Darstellung vgl. H. Limpricht, Liebigs Ann. Chem. **314**, 251 (1900).

B. 4,6-Dimethyl-3-phenyl-indanon-(1) und seine Derivate

1. 4,6-Dimethyl-3-phenyl-indanon-(1)

Die Darstellung dieses Ketons erfolgt über die β-m-Xylylhydrozimtsäure. Die Vorschrift von C. Liebermann und A. Hartmann[1]) zur Gewinnung dieser Säure wurde dahin abgeändert, daß auf 10 g Zimtsäure nur 70 ccm m-Xylol angewandt wurden; im übrigen wurde nach der vorliegenden Vorschrift gearbeitet. Beim Umkrystallisieren des Rohprodukts aus 60%-igem Alkohol erhielten wir schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 120,5—121°. Ausbeute 80% d. Th. Liebermann und Hartmann beschreiben die Säure als colophoniumartige Masse. W. Karsten[2]), der die Versuche von L. und H. wiederholt hat, fällte die rohe Säure aus methylalkoholischer Lösung mit Wasser um; nach ihm schmilzt die Säure (Aussehen nicht angegeben) bei 111—112°.

5,370 mg Subst.: 15,775 mg CO_2, 3,420 mg H_2O.

$C_{17}H_{18}O_2$ Ber. C 80,27 H 7,14 Gef. C 80,11 H 7,13

Beim Erwärmen mit Thionylchlorid geht die Säure in ihr Chlorid über. Gelbes Öl vom Sdp. 180—184° bei 6 mm Druck.

Indanonkörper. Man fügt zu einer Lösung von 30 g Säurechlorid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff in kleinen Anteilen 20 g feingepulvertes Aluminiumchlorid, verschließt das Gefäß mit einem Chlorcalciumröhrchen und kühlt mit Wasser. Die Reaktion setzt sofort ein und erfolgt recht heftig. Man läßt bei Zimmertemperatur über Nacht stehen, rührt das Reaktionsgemisch in 300 ccm verd. Schwefelsäure ein, schüttelt mit 300 ccm Äther aus, wäscht die Äther–Schwefelkohlenstoff-Schicht mit Sodalösung, dann mit Wasser, trocknet sie über Chlorcalcium und destilliert den Äther und den Schwefelkohlenstoff unter vermindertem Druck ab. Der Rückstand erstarrt nach kurzer Zeit zu einem dicken Krystallbrei, der abgesaugt und mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert wird. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 76,5—77,5°. Ausbeute nahezu 75% d. Th. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton und Pyridin, gut löslich

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 959 (1892).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 1581 (1893).

in Alkohol, Eisessig und Benzol. Konz. Schwefelsäure löst mit blaßgelber Farbe.

4,915 mg Subst.: 15,515 mg CO_2, 2,990 mg H_2O.

$C_{17}H_{16}O$ Ber. C 86,39 H 6,83 Gef. C 86,09 H 6,81

2. Einwirkungsprodukte von Nitrosobenzol auf das Dimethyl-phenyl-indanon

Man gibt zu der warmen Lösung von 5 g Keton und 2,5 g Nitrosobenzol in wenig Alkohol 10 Tropfen 10%ige Natronlauge. Nach kurzer Zeit erstarrt die tiefviolette Lösung zu einem Krystallbrei, der in der Hauptsache aus schmutzig gelben, in Alkohol löslichen Nädelchen besteht, denen in geringer Menge ein in Alkohol unlösliches gelbes Nebenprodukt beigemischt ist. Die Mutterlauge ist tiefviolett gefärbt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren des in Alkohol löslichen Anteils aus Alkohol erhält man hellgelbe, feine Nädelchen, die unter vorhergehender Braunfärbung bei 138° schmelzen. Leicht löslich in Pyridin, Benzol, Dioxan und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und Äther. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Es liegt hier eine Verbindung $C_{23}H_{19}ON$ vor, die isomer mit dem gesuchten Anilkörper ist.

4,571 mg Subst.: 14,200 mg CO_2, 2,430 mg H_2O. — 3,243 mg Subst.: 0,122 ccm N (22°, 763 mm).

$C_{23}H_{19}ON$	Ber.	C 84,88	H 5,89	N 4,31
	Gef.	„ 84,72	„ 5,95	„ 4,37

Aus der violetten Mutterlauge (vgl. oben) wurde ein einziges Mal der eigentliche Anilkörper in großen, violetten, triklinen Krystallen vom Schmp. 95—96° erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe lösten. Die Ausbeute war gering.

5,063 mg Subst.: 15,735 mg CO_2, 2,660 mg H_2O. — 2,821 mg Subst.: 0,109 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{23}H_{19}ON$	Ber.	C 84,88	H 5,89	N 4,31
	Gef.	„ 84,76	„ 5,88	„ 4,41

3. 4,6-Dimethyl-3-phenyl-1,2-indandion-2-(4'-dimethylaminoanil)

Man löst 3 g Keton und 1,9 g p-Nitroso-dimethylanilin in der Wärme unter Stickstoff in möglichst wenig ausgekochtem

Alkohol und gibt zu der warmen Lösung 10 Tropfen 10%-ige Natronlauge. Nach kurzer Zeit erstarrt die tiefbraune Lösung zu einem Krystallbrei, der zu etwa gleichen Teilen aus grün schillernden, dunkelbraunen Blättchen und orangeroten Nädelchen besteht, die durch mehrfache Flotation in Äther, wobei die Blättchen schnell zu Boden sinken, voneinander getrennt werden.

Die dunkelbraunen, grün schillernden Blättchen schmelzen bei 141,5—142°; sie lassen sich nicht gut umkrystallisieren, da sie in Lösung stets zu einem erheblichen Teil in die orangeroten Nädelchen übergehen. Letztere schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 193°. Gesamtausbeute an Kondensationsprodukten etwa 80% d. Th. In konz. Schwefelsäure lösen sich die beiden Verbindungen mit orangeroter Farbe.

In den dunkelbraunen, grün schillernden Blättchen liegt der Anilkörper vor, während die orangeroten Nädelchen ein Autoxydationsprodukt des Anilkörpers sind (Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff pro Molekül).

Dunkelbraune Blättchen.

4,631 mg Subst.: 13,815 mg CO_2, 2,720 mg H_2O. — 2,046 mg Subst.: 0,135 ccm N (28°, 753 mm).

$C_{25}H_{24}ON_2$	Ber.	C 81,48	H 6,57	N 7,61
	Gef.	„ 81,36	„ 6,57	„ 7,41

Orangerote Nädelchen.

3,728 mg Subst.: 10,675 mg CO_2, 2,170 mg H_2O. — 2,472 mg Subst.: 0,158 ccm N (24°, 763 mm).

$C_{25}H_{24}O_2N_2$	Ber.	C 78,09	H 6,30	N 7,29
	Gef.	„ 78,09	„ 6,51	„ 7,38

C. 6-Methoxy-3-phenylindanon-(1) und seine Derivate

1. 6-Methoxy-3-phenylindanon-(1)

Die Darstellung dieses Ketons erfolgte über die β-p-Anisylhydrozimtsäure.

Anisyl-hydrozimtsäure. Man läßt in die warme Lösung von 5 g Zimtsäure in 25 ccm frisch destilliertem und über Chlorcalcium getrocknetem Anisol auf dem Wasserbad unter gutem Rühren im Verlauf 1 Stunde 6 g konz. Schwefelsäure

zutropfen. Dann läßt man die orangerot gewordene Lösung unter weiterem Rühren 9 Stunden lang auf dem Wasserbad stehen; nach dem Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Das Reaktionsgemisch versetzt man mit Eis, neutralisiert bei 0° mit konz. Natronlauge (etwa 10 ccm), entfernt das überschüssige Anisol mit Wasserdampf, säuert den Rückstand eben mit verd. Salzsäure an, saugt das Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit Wasser gut aus und krystallisiert es 2-mal aus 50 ccm 50%-iger Essigsäure um, das erstemal bei Gegenwart von Tierkohle. Ausbeute etwa 70% d. Th. Farblose Krystalle vom Schmp. 77°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton, Äther und Chloroform, löslich in Alkohol und Dioxan, schwer löslich in Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroin.

4,720 mg Subst.: 12,965 mg CO_2, 2,620 mg H_2O.

$C_{16}H_{16}O_3$ Ber. C 74,96 H 6,30 Gef. C 74,91 H 6,21

Das Chlorid der Säure bildet sich in guter Ausbeute beim Erwärmen mit Thionylchlorid. Hellgelbes Öl vom Sdp. 176 bis 182° (4 mm Druck).

Indanonkörper. Man fügt zu einer Lösung von 35 g Säurechlorid in 160 ccm Schwefelkohlenstoff unter Kühlung in kleinen Anteilen 45 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid und läßt unter Feuchtigkeitsabschluß über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Dann rührt man das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung in etwa 300 ccm verd. Schwefelsäure ein, schüttelt mit etwa 300 ccm Äther aus, wäscht die ätherische Schicht mehrfach mit Sodalösung, dann mit Wasser, trocknet sie über Chlorcalcium, filtriert und destilliert den Äther und den Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad ab. Es hinterbleibt ein öliger Rückstand, der i. V. destilliert wird. Das so erhaltene Keton bildet ein hellgelbes Öl, welches unter 6 mm Druck bei 203° siedet. Ausbeute etwa 60% d. Th. Erst nach wochenlangem Stehen erstarrt das Öl zu einer weichen Krystallmasse. Um das Keton in gut krystallisierter Form zu erhalten, muß man das ölige Produkt über das Oxim reinigen.

Analyse des öligen Produktes.

4,757 mg Subst.: 14,005 mg CO_2, 2,490 mg H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$ Ber. C 80,60 H 5,93 Gef. C 80,30 H 5,86

Darstellung des Oxims in der üblichen Weise mit salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreiem Natriumacetat in Alkohol bei Wasserbadtemperatur. Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Alkohol scheiden sich zunächst große, farblose Nadeln vom Schmp. 166,5° ab (α-Form); aus der Mutterlauge krystallisieren — aber erst nach längerem Stehen — feine, farblose Nädelchen vom Schmp. 146,5° aus (β-Form). Bei erneutem Umkrystallisieren der beiden Oxime aus Alkohol ändern sich die Schmelzpunkte nicht. Die Gesamtausbeute an $\alpha+\beta$-Oxim beträgt etwa 85% d. Th.

α-Oxim.

5,182 mg Subst.: 14,395 mg CO_2, 2,780 mg H_2O. — 3,023 mg Subst.: 0,147 ccm N (23,5°, 763 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N$	Ber.	C 75,85	H 5,97	N 5,53
	Gef.	„ 75,76	„ 6,00	„ 5,62

β-Oxim.

3,055 mg Subst.: 0,140 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N$	Ber. N 5,53	Gef. N 5,31

Durch Hydrolyse der beiden reinen Oxime mit konz. Salzsäure in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur erhält man das Keton nach dem Umkrystallisieren aus 60%igem Alkohol in mikroskopisch kleinen, farblosen Nädelchen vom Schmp. 59°. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, in 10%-iger Natronlauge sind sie schwer löslich.

5,340 mg Subst.: 15,695 mg CO_2, 2,890 mg H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$	Ber. C 80,63	H 5,93	Gef. C 80,16	H 6,05

2. 6-Methoxy-3-phenyl-1,2-indandion-2-anil

Man gibt zu einer auf 15° abgekühlten Lösung von 2,4 g öligem Methoxy-phenyl-indanon und 1,1 g frisch dargestelltem Nitrosobenzol in 30 ccm Alkohol innerhalb von 10 Minuten 30 Tropfen 10%-ige Natronlauge und sorgt durch Kühlen mit Eiswasser dafür, daß die Temperatur 20° nicht übersteigt. Nach 6-stündigem Stehen der tief-blauvioletten Lösung filtriert man das Kondensationsprodukt ab und wäscht es mit etwas Alkohol aus. Nun löst man das Rohprodukt in Alkohol, worauf ein gelbes Nebenprodukt zurückbleibt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisieren allmählich violette bis stahlblaue Nädelchen

aus, die bei 130° schmelzen (Ausbeute 80%). Sie sind in der Luft beständig und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

5,091 mg Subst.: 15,030 mg CO_2, 2,430 mg H_2O. — 6,621 mg Subst.: 0,243 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{22}H_{17}O_2N$	Ber.	C 80,70	H 5,24	N 4,28
	Gef.	„ 80,52	„ 5,34	„ 4,21

3. 6-Methoxy-3-phenyl-1,2-indandion-2-(4'-dimethylaminoanil)

Man löst 2,4 g Indanonkörper und 1,5 g p-Nitrosodimethylanilin in einer Stickstoffatmosphäre in 30 ccm ausgekochtem Alkohol, kühlt auf 15° ab und gibt vorsichtig — innerhalb von 5 Minuten — 50 Tropfen 10%-ige Natronlauge hinzu, wobei man mit Eiswasser kühlt. Die Reaktionstemperatur soll 18° nicht übersteigen. Die Lösung färbt sich nach kurzer Zeit dunkel-rotbraun; man läßt sie einen Tag verschlossen stehen und saugt den gebildeten schwarzen Krystallbrei scharf ab. Auswaschen mit wenig ausgekochtem Alkohol und Trocknen auf Ton. Ausbeute etwa 85% d. Th. Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes in einer Stickstoffatmosphäre aus ausgekochtem Alkohol erhält man grünstichig-schwarze Blättchen vom Schmp. 104—105°, die unter dem Mikroskop Spuren des Autoxydationsproduktes erkennen lassen. — Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure und in Eisessig mit carminroter Farbe. Leicht löslich in Aceton, Pyridin, Chloroform, Benzol usw.; schwer löslich in Äther und Ligroin.

4,025 mg Subst.: 11,360 mg CO_2, 2,150 mg H_2O. — 2,485 mg Subst.: 0,167 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{24}H_{22}O_2N_2$	Ber.	C 77,80	H 5,99	N 7,56
	Gef.	„ 76,97	„ 5,98	„ 7,71

In krystallisierter Form hält sich die Verbindung wochenlang unverändert. Dagegen tritt in Lösung in wenigen Stunden Autoxydation ein, wobei die Farbe, die in Methyl- und Äthylalkohol primär grünblau, in Dioxan, Pyridin, Benzol und Schwefelkohlenstoff primär grün ist, in Rotbraun bis Orangerot übergeht. Bei dieser Oxydation werden pro Molekül Dimethylaminoanil 2 Atome Sauerstoff aufgenommen.

4. Autoxydationsprodukt des Dimethylaminoanils

Man saugt durch die alkoholische Lösung des Dimethylaminoanils unter Erwärmen auf dem Wasserbad $^1/_2$ Stunde lang einen kräftigen Luftstrom. Nach dem Erkalten der Lösung krystallisiert das Autoxydationsprodukt in rotbraunen Blättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 165°. Leicht löslich in Pyridin, Dioxan und Chloroform, löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Ligroin und Äther.

4,881 mg Subst.: 12,820 mg CO_2, 2,420 mg H_2O. — 2,570 mg Subst.: 0,156 ccm N (24°, 756 mm).

$C_{24}H_{22}O_4N_2$	Ber. C 71,61	H 5,51	N 6,97
	Gef. „ 71,65	„ 5,55	„ 6,94

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

Die Synthese des Primverins, des Hauptglucosids des gebräuchlichen Himmelschlüssels (Primula officinalis)

Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 15. März 1941)

Vor längerer Zeit haben A. Goris, M. Mascrè und Ch. Vichniae[1]) aus dem gebräuchlichen Himmelschlüssel (Primula officinalis) zwei neue Glucoside Primulaverosid und Primverin isoliert. Bei der enzymatischen Spaltung lieferte das Primulaverosid als Aglykon Monomethyläther(5)-gentisinsäure-methylester und das Primverin m. Methoxysalicylsauremethylester. Beide Glucoside lieferten als Zuckerkomponente dasselbe neue Disaccharid Primverose. Die letztere zerfällt bei der weiteren Säurespaltung in ein Molekül d-Glucose und ein Molekül d-Xylose. Die genaue Konstitution der Primverose wurde von Helferich und Rauch[2]) 1927 durch Synethese als 1-Xylosido-6 Glucose festgestellt. Seitdem fanden verschiedene Forscher, daß dieses Disaccharid im Pflanzenreich in Form von Glucosiden sehr verbreitet ist. Vor kurzem teilte[3]) ich die Synthese des Hexaacetylprimulaverosids mit, und in dieser Abhandlung berichte ich über die Synthese des Hauptglucosids des Primverins.

Zur Synthese des Aglykons wurde β-Resorcylsäure in alkalischer Lösung mit 1 Mol. Dimethylsulfat methyliert und lieferte so die m. Methoxysalicylsäure. Dieselbe wurde mittels Methylalkohol und Salzsäuregas in ihren Methylester verwandelt. Die als zweite Komponente nötige α-Acetobromprimverose stellte

[1]) C. **1913**, I, 310; A. Goris u. H. Canal, C. **1936**, I, 3351.
[2]) Helferich u. Rauch, Liebigs Ann. Chem. **455**, 168 (1927).
[3]) J. prakt. Chem. **156**, 150 (1940).

ich aus Lävoglucosan nach den Angaben von Zemplén und Gerecs[1]) und von Zemplén und Boduár[2]) dar. Zur Synthese wurde das Aglykon und α-Acetobromprimverose in Chinolin gelöst und durch trocknes, aktives Silberoxyd kondensiert, wodurch das Hexaacetylprimverin erhalten wurde. Das Acetylderivat lieferte bei der Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak bei 0° das Primverin.

Experimenteller Teil

Monomethyläther(4)-β-resorcylsäuremethylester

25 g β-Resorcylsäure wurden in einer erkalteten Mischung von 13 g Natriumhydroxyd und 130 ccm Wasser gelöst auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 31 ccm Dimethylsulfat unter zeitweiser Kühlung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 25 Minuten lang geschüttelt. Dann wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Am anderen Tage wurde das Reaktionsgemisch angesäuert, daß ausfallende Reaktionsprodukt abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Zur Verseifung des gebildeten Esters wurde das Ganze mit einem Gemisch von 20 g Natriumhydroxyd und 80 ccm Wasser 3 Stunden lang am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedene Monomethyläther-β-resorcylsäure abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus etwa 2500 ccm Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 14 g Schmp. 158—159°.

Zur Veresterung wurden 25 g Säure mit 100 ccm abs. Methylalkohol übergossen, trocknes Salzsäuregas eingeleitet und dann 8 Stunden lang am Rückflußkühler am Wasserbade erwärmt. Dann wurden etwa $^2/_3$ des Methylalkohols abdestilliert, mit Wasser versetzt und 3-mal mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde 2-mal mit verd. Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt und die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der festgewordene Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 14 g, Schmp. 48—49°.

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1545 (1931).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 47 (1939).

Hexaacetylprimverin

2 g Monomethylresorcylsäuremethylester und 7,2 g Acetobromprimverose wurden mit 10 ccm wasserfreiem Chinolin übergossen, 2,5 g trocknes Silberoxyd hinzugefügt und mit einem Glasstab 20 Minuten lang gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch $^1/_2$ Stunde lang in den Exsiccator gestellt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 60 ccm Eisessig übergossen gut durchgerührt und durch 2 Faltenfilter in je 750 ccm Wasser filtriert, wobei die Acetylverbindung ausfällt. Dann wurde jedes der Filter mit 20 ccm Eisessig ausgewaschen. Am anderen Tage wurde das Acetylprodukt abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Nach nochmaligem Umkrystallisieren der Verbindung aus Alkohol ist es rein. Ausbeute 1,5 g.

4,867 mg Subst.: 9,381 mg CO_2, 2,469 mg H_2O.

$C_{32}H_{40}O_{19}$ Ber. C 52,7 H 5,40 Gef. C 52,51 H 5,63

Das Hexaacetylprimverin bildet farblose Nadeln, die bei 210—211° schmelzen. Das Acetylderivat ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem.

Primverin

1 g feinst gepulvertes Hexaacetylprimverin wurde bei 0° mit 100 ccm bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak übergossen und 3 Stunden lang bei dieser Temperatur stehen gelassen. Jede Viertelstunde wurde das Reaktionsgefäß kräftig durchgeschüttelt, wobei das Acetylprodukt bald in Lösung geht. Dann wurde die Lösung i. V. abgesaugt, wobei tiefe Temperatur entsteht. Der Rückstand wurde mit Aceton extrahiert, das Lösungsmittel eingeengt, wobei sich das Glucosid ausscheidet. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Aceton ist das Glucosid rein und schmilzt bei 203—204°[1]).

4,519 mg Subst.: 8,321 mg CO_2, 2,358 mg H_2O.

$C_{20}H_{28}O_{13}$ Ber. C 50,42 H 5,88 Gef. C 50,21 H 5,79

[1]) A. a. O.

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Molekulargewichtsbestimmungen und Viscositätsuntersuchungen an abgebauten Cellulosetriacetaten

271. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen[1])

Von **H. Staudinger** und **K. Eder**[2])

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 25. April 1941)

1. Über die K_m-Konstanten von Cellulosetriacetaten

Für Stoffe mit Fadenmolekülen wie die Cellulosetriacetate gilt folgende Beziehung zwischen der Viscositätszahl η_{sp}/c und dem Polymerisationsgrad P[3]).

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot P. \tag{1}$$

Die K_m-Konstante wird dadurch experimentell bestimmt, daß bei verschiedenen Vertretern der polymerhomologen Reihe das Molekulargewicht bzw. der Polymerisationsgrad nach einer physikalischen Methode ermittelt und dann nachgeprüft wird, ob zwischen diesen Größen und den Viscositätszahlen eine konstante Beziehung besteht. Bei den ersten Versuchen wurde bei einer Reihe von hemikolloiden und mesokolloiden Cellulosetriacetaten das Molekulargewicht nach der kryoskopischen

[1]) 270. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **158**, 303 (1941); zugleich 68. Mitteilung über Cellulose. 67. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **158**, 233 (1941).

[2]) Diss. K. Eder, Freiburg 1940, D 25.

[3]) H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Verlag Vieweg 1940, S. 51.

Methode[1]) oder nach der Endgruppenmethode nach Bergmann und Machemer[2]) ermittelt. Weiter haben Herzog und Deripasko[3]) sowie Büchner und Samwell[4]) Molekulargewichte von mesokolloiden Cellulosetriacetaten nach der osmotischen Methode bestimmt, verbunden mit Viscositätsmessungen der gleichen Produkte. Die so ermittelten K_m-Konstanten haben

Tabelle 1

K_m-Konstante von hemikolloiden und mesokolloiden Cellulosetriacetaten nach verschiedenen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung

Untersucht von	Methode	Mol.-Gew. von	Mol.-Gew. bis	DP von	DP bis	$K_m \cdot 10^{-4}$
H. Staudinger u. H. Freudenberger*)	kryoskop.					11,6
	Endgruppen	1 000	3 000	3	10	10,3
desgl. **)	kryoskop.					12,6
	Endgruppen	ca. 3320		ca. 12		10,9
desgl. ***)	Endgruppen	3 000	15 000	10	50	10,3
R. O. Herzog u. A. Deripasko †)	osmot.	23 000	74 000	80	250	9,1
E. H. Büchner u. P. J. P. Samwell ††)	osmot.	35 000	45 000	120	155	10,2

*) Literatur: Hochmolekulare Verbindungen[5]) S. 466.
) Desgl. S. 461. *) Desgl. S. 466.
†) Cellulosechemie **13**, 25 (1925).
††) Proc. Acad. Amsterdam **33**, 749 (1930); Trans. Faraday Soc. **29**, 32 (1933).

[1]) K. Hess, Chemie der Cellulose, Akademische Verlagsgesellschaft, 1928; K. Hess u. G. Schultze, Liebigs Ann. Chem. **448**, 99 (1926); K. Hess u. H. Pichlmeyer, Liebigs Ann. Chem. **450**, 29 (1926); K. Hess u. H. Friese, Liebigs Ann. Chem. **450**, 40 (1926); M. Bergmann, E. Knehe u. E. v. Lippmann, Liebigs Ann. Chem. **458**, 93 (1927); K. Freudenberg u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 383 (1930); **63**, 535 (1930); H. Staudinger u. H. Freudenberger, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2331 (1930); H. Staudinger, Hochmolekulare Verbindungen, Verlag Springer 1932, S. 453.

[2]) M. Bergmann u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 316 (1930).

[3]) R. O. Herzog u. A. Deripasko, Cellulosechemie **13**, 25 (1932).

[4]) E. H. Büchner u. P. J. P. Samwel, Proc. Acad. Amsterdam **33**, 749 (1930); Transact. Faraday Soc. **29**, 32 (1933).

[5]) Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer 1932.

einen Wert von ungefähr 10.10^{-4}. Man kann bei diesen polymolekularen Produkten keine große Genauigkeit erwarten, da Stoffe verschiedener Zusammensetzung vorliegen, und das viscosimetrische Molekulargewicht von dem mittleren, wie es durch osmotische Messungen erhalten wird, mehr oder weniger abweicht[1]).

Der Wert 10.10^{-4} für die K_m-Konstante der Cellulosetriacetate erfuhr durch Viscositätsmessungen an niedermolekularen einheitlichen Produkten scheinbar eine Bestätigung. Es wurden Untersuchungen an Oligosacchariden[2]) mit 1—5 Glucoseresten, also vom Glucoseacetat bis zum Cellopentaoseacetat vorgenommen[3]). Aus den erhaltenen Viscositätszahlen wurden die Viscositätswerte für einen Glucoserest derart berechnet, daß bei jedem Produkt der Viscositätsbetrag für die Endgruppe, also für ein Essigsäureanhydridmolekül abgezogen und die verbleibende Viscositätszahl durch die Zahl der Glucosereste dividiert wurde. Aus der so erhaltenen Viscositätszahl ergeben sich die K_m-Werte für die einzelnen Oligosaccharidacetate. Nach der Tab. 2 haben diese einen Gang und erreichen beim Cellopentaoseacetat den Betrag von 10.10^{-4}.

Tabelle 2[3])

Berechnung der K_m-Werte von Oligosaccharidacetaten aus den Viscositätszahlen in *m*-Kresol

Substanz	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$ für eine Glucosegruppe	$K_m \cdot 10^4$
Glucoseacetat	0,20	0,20	20,1
Cellobioseacetat . . .	0,33	0,16	16,6
Cellotrioseacetat . . .	0,39	0,13	13,0
Cellotetraoseacetat . .	0,46	0,11	11,7
Cellopentaoseacetat .	0,51	0,10	10,3

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32**, 27 (1936); **47**, 155 (1940).

[2]) L. Zechmeister u. G. Toth, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 854 (1931).

[3]) H. Staudinger u. H. Freudenberger, Liebigs Ann. Chem. **501**, 162 (1933); H. Staudinger u. E. O. Leupold, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 479 (1934).

Um den Viscositätsbetrag der Glucosetriacetatreste in langkettigen Verbindungen bekannter Konstitution zu ermitteln, wurden Viscositätsuntersuchungen an Cellobiose- und Glucoseacetaten ausgeführt, deren glucosidisches Hydroxyl mit einer Mono- oder Dicarbonsäure verestert war. Aus den so gefundenen Viscositätszahlen wurde dann durch Abrechnung des Viscositätsbetrages für die Endgruppe wie für die aliphatische Komponente der Viscositätsbetrag für einen Glucoseacetatrest ausgerechnet und daraus ihre K_m-Werte ermittelt.

Tabelle 3[1])

Bestimmung der K_m-Werte der Triacetylglucosereste an Glucose- und Cellobiosederivaten

Substanz	Zahl der Glucosereste	*m*-Kresol		Chloroform	
		$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$
Tetraacetylglucose-laurinat	1	—	—	0,33	16,6
Tetraacetylglucose-stearat	1	—	—	0,38	15,5
Ditetraacetylglucose-adipinat	2	0,40	14,4	0,40	12,9
Diheptaacetylcellobiose-adipinat	4	0,53	10,3	0,47	8,0
Diheptaacetylcellobiose-sebacinat	4	0,55	10,0	0,49	8,0

Aus diesen Messungen erkennt man, daß die K_m-Werte einen Gang haben und mit steigender Zahl der Glucosereste abnehmen. Bei Cellobiosederivaten mit 4 Glucoseresten erhält man für *m*-Kresollösungen einen K_m-Wert von 10.10^{-4}.

Weitere Untersuchungen zur Bestimmung der K_m-Konstanten von mesokolloiden und eukolloiden Cellulosetriacetaten[2]) führten zu dem Resultat, daß die zuerst angenommene Konstante $K_m = 10.10^{-4}$ zu hoch ist, und daß diese vielmehr für *m*-Kresol ungefähr $6{,}3.10^{-4}$, für Chloroform $5{,}3.10^{-4}$ beträgt. Diese Werte sind bei mesokolloiden wie eukolloiden

[1]) H. Staudinger u. A. E. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2140 (1937).

[2]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

Produkten bei einem Polymerisationsgrad von 80 bis 780 innerhalb der Versuchsfehler konstant.

Tabelle 4[1])

Bestimmung der K_m-Konstanten mesokolloider und eukolloider Cellulosetriacetate in *m*-Kresol und Chloroform

Mol.-Gew. osmot.	DP osmot.	*m*-Kresol		Chloroform	
		$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$
225 000	780	52,10	6,7	—	—
106 000	370	24,50	6,6	22,63	6.1
93 000	325	21,45	6,6	17,95	5,5
81 000	280	18,05	6,4	15,17	5,4
50 000	175	9,85	5,6	8,10	4,6
49 000	170	9,85	5,8	8,20	4,8
41 700	145	8,65	6,0	7,44	5,1
36 000	125	8,35	6,7	7,23	5,8
22 800	79	5,28	6,7	4,00	5,1
		Mittel: 6,3		Mittel: 5,3	

Der früher gefundene Wert $K_m = 10.10^{-4}$ ist also zu hoch; der Fehler dieser früheren Bestimmungen besteht darin, daß nur relativ niedermolekulare Produkte untersucht wurden. Wie in der nachstehenden Arbeit gezeigt wird, sind die K_m-Werte in diesem Gebiet nicht konstant. Außerdem liefert die kryoskopische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts bei diesen Produkten mit Fadenmolekülen unzuverlässige Werte[2]). Endlich ist die Endgruppenmethode nach Bergmann und Machemer[3]) in der früher angewandten Form nicht genügend genau[4]). Der Gang der K_m-Werte ist bei Oligosaccharidacetaten mit 4—5 Glucoseresten danach noch nicht abgeschlossen; erst bei einer größeren Zahl von Glucoseresten, also bei langkettigeren Verbindungen ist die Beziehung (1) für Fadenmoleküle gültig.

[1]) H. Staudinger u. G. Daumiller, a. a. O.

[2]) H. Staudinger, W. Kern u. J. Herrera, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2346 (1935); H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1577 (1937).

[3]) M. Bergmann u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 316 (1930).

[4]) K. Hess, K. Dziengel u. H. Mass, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1922 (1930).

In einer früheren Arbeit[1]) ist der Gang der K_m-Werte von den niedersten Gliedern bis zu den höchsten durch folgende graphische Darstellung (Abb. 1) wiedergegeben worden.

Man ersieht aus dieser graphischen Darstellung, daß das Gebiet der Cellulosetriacetate vom Polymerisationsgrad 5 bis zu dem von 80 experimentell noch nicht erforscht ist. Die nachstehende Arbeit stellt sich die Aufgabe, Messungen an solchen stark abgebauten Cellulosetriacetaten vorzunehmen, um in diesem Gebiet die Beziehung zwischen Polymerisationsgrad

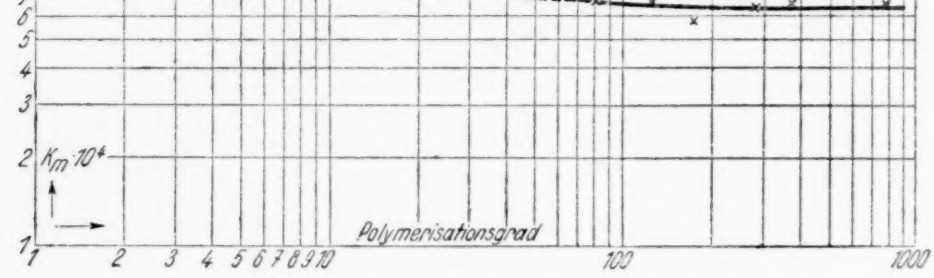


Abb. 1. Gang der K_m-Werte von Cellulosetriacetaten mit steigendem Polymerisationsgrad

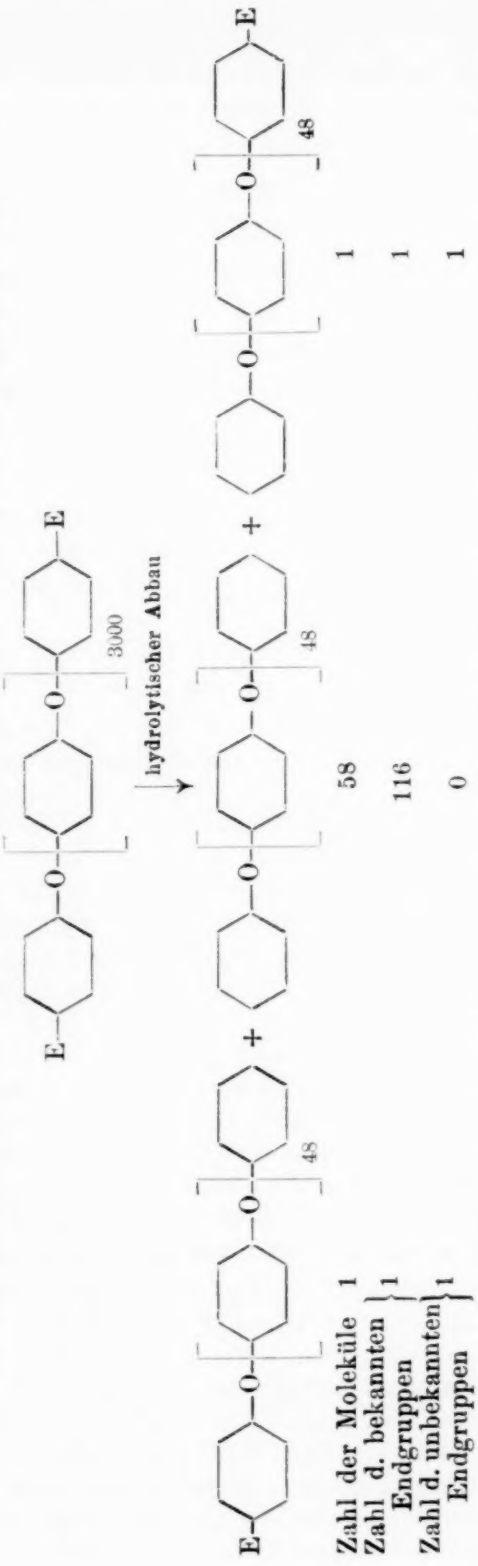
und Viscositätszahl zu untersuchen. Eine Bearbeitung von Produkten dieser Größe schien deshalb wichtig, weil deren Molekulargewicht nicht nur nach der osmotischen Methode, sondern auch nach der chemischen Endgruppenmethode festgestellt werden konnte.

2. Darstellung der Produkte

Nur bei Stoffen mit Fadenmolekülen kann das Molekulargewicht nach der Endgruppenmethode mit dem nach einer physikalischen Methode erhaltenen übereinstimmen; nur bei solchen Produkten kann das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle gelten. Bei relativ wenigen hochpolymeren Stoffen, die

[1]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937).

Schema des hydrolytischen Abbaus einer Baumwollcellulose vom Polymerisationsgrad 3000



zur Gruppe der Linearkolloide gehören, ist heute sichergestellt, daß sie aus unverzweigten Fadenmolekülen aufgebaut sind. Hierher gehört die Cellulose und ihre Derivate; denn bei dieser sind sämtliche Glucosereste β-glucosidisch gebunden[1]). Daß hoch- und niedermolekulare Cellulosen den gleichen Bau besitzen, kann man weiter daraus schließen, daß das Viscositätsgesetz für Cellulosenitrate und -acetate vom Polymerisationsgrad 100—2000 gültig ist[2]).

Die Konstitution der Baumwollcellulose ist also bis auf die Endgruppen bekannt. Nach Versuchen

[1]) Für niedermolekure Produkte wurde dies von Freudenberg u. Mitarb. bewiesen; vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1510 (1930), weiter K. Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin, Verlag Springer 1933, S. 60ff. Für höhermolekulare Produkte wurde der Beweis durch G. V. Schulz u. H. J. Löhmann, J. prakt. Chem. [2] **157**, 238 (1941) erbracht. Vgl. weiter A. af Ekenstam, Diss. Lund 1936.

[2]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

von O. H. Weber[1]) sind in der reinen Baumwollcellulose keine weiteren Carboxylgruppen vorhanden, wie von E. Schmidt[2]) angenommen wurde. Baut man also z. B. eine reine Baumwollcellulose vom Polymerisationsgrad 3000 durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Eisessig bei Gegenwart von Schwefelsäure acetolytisch bis zum Polymerisationsgrad 50 ab, so erhält man ein Gemisch von polymerhomologen Celluloseacetaten, deren Endgruppen bis auf einen kleinen zu vernachlässigenden Bruchteil bekannt sind; denn die durchschnittlich 60 Moleküle enthalten 120 Endgruppen, von denen nur 2 unsicher sind (vgl. Formel S. 45).

Bei den stark abgebauten Produkten kann man also die wenigen Moleküle mit Endgruppen unbekannter Natur vernachlässigen; diese Cellulosetriacetate von verschiedenem Abbaugrad stellen daher eine normale polymerhomologe Reihe[3])

---

[1]) O. Weber, J. prakt. Chem. [2] **158**, 33 (1941).

[2]) E. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 366 (1936).

[3]) Polymerhomologe Stoffe sind solche, die sich aus ein und demselben Grundmolekül aufbauen, sich aber im Polymerisationsgrad unterscheiden. Bei normalen Polymerhomologen haben die Moleküle respektive die Makromoleküle verschiedener Größe genau den gleichen Bau. Polymerhomologe Reihen, bei denen dies mit Sicherheit nachgewiesen ist, sind relativ wenig bekannt. Hierher gehören z. B. die polymerhomologen Reihen der hydrolytisch abgebauten Baumwollcellulosen. Die oxydativ abgebauten Baumwollcellulosen sind dagegen nicht streng polymerhomolog, da mehr oder weniger Glucosereste im Makromolekül durch Oxydation verändert sind. [H. Staudinger u. A. W. Sohn, J. prakt. Chem. [2] **155**, 177 (1940).]

Viele polymeren Stoffe sind zwar aus den gleichen Grundmolekülen aufgebaut; diese sind aber in den Makromolekülen verschieden angeordnet. Bei der Polymerisation von Vinylderivaten können sich z. B. die Grundmoleküle in verschiedener Weise zusammenlagern, so daß sich polymere Produkte bilden, bei denen die Substituenten entweder in 1—2- oder in 1—3-Stellung stehen oder in denen beide Stellungen mehr oder weniger vertreten sind.

$$-CH_2-\underset{1}{CH}(R)-\underset{2}{CH}(R)-CH_2- \quad \text{oder} \quad -CH_2-\underset{1}{CH}(R)-CH_2-\underset{3}{CH}(R)-$$

Weiter treten bei der Polymerisation möglicherweise Verzweigungen auf [H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935); H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 261 (1940)]. Derartige polymerhomologe Reihen, deren einzelne Vertreter sich nicht nur in der Größe, sondern auch in der Anordnung der Grundmoleküle unterscheiden, sollten als isopolymerhomologe Reihen bezeichnet werden.

dar. Sie enthalten demnach Moleküle gleichen Baues, die sich nur durch die Kettenlänge unterscheiden.

Zur Darstellung dieser abgebauten hemikolloiden Cellulosetriacetate wurde Rohbaumwolle durch Auskochen mit 2%-iger Natronlauge in Stickstoffatmosphäre und durch Extraktion mit Benzol und Aceton gereinigt. Die so vorbereitete Baumwolle wurde mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig unter Zusatz von Schwefelsäure nach der Methode von Hess und Friese[1]) acetyliert. Je nach der Dauer der Reaktion erhält man Cellulosetriacetate von verschiedenem Durchschnittspolymerisationsgrad.

Tabelle 5

Acetolytischer Abbau von Baumwolle. DP in *m*-Kresol. $K_m = 6{,}3 \cdot 10^{-4}$

Abbau Stunden	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	DP	Acetylgehalt in % ber. 44,8%
47	1,50	24	44,8
25	2,60	41	45,1
22	3,07	49	44,7

Zur Fraktionierung wurden diese einzelnen Triacetate in Chloroform gelöst, die Chloroformlösung mit Aceton auf das 2- bis 3-fache verdünnt und mit Petroläther (Sdp. 60—90°) bis zur Trübung versetzt. Die nach 1-tägigem Stehen ausgeschiedenen Anteile wurden durch Zentrifugieren abgetrennt. Aus jedem Ansatz wurden die schwerst- und leichtest löslichen Anteile, die Verunreinigungen enthalten, nicht weiter verarbeitet, sondern nur die mittleren Fraktionen zur Untersuchung benutzt. Diese wurden durch 2- bis 3-maliges Umfällen weiter gereinigt; so wurden im ganzen 7 Produkte vom Durchschnittspolymerisationsgrad 54 bis 9 gewonnen. Ein Produkt vom Durchschnittspolymerisationsgrad 6 wurde durch Fraktionierung aus einem sogenannten „Biosanacetat" nach Hess und Friese[1]) vom Durchschnittspolymerisationsgrad 11 dargestellt.

3. Molekulargewichtsbestimmung nach der osmotischen Methode

Das Molekulargewicht von 5 Cellulosetriacetaten vom Polymerisationsgrad 20 bis 55 wurde nach der osmotischen

[1]) K. Hess u. H. Friese, Liebigs Ann. Chem. **450**, 40 (1926).

Methode bestimmt und dazu die von G. V. Schulz[1]) beschriebene Apparatur benutzt. Wie bei allen Linearkolloiden, so sind auch hier die p/c-Werte nicht konstant, sondern steigen mit zunehmender Konzentration an[2]). Da der Anstieg bei diesen relativ niedermolekularen Produkten nicht sehr beträchtlich ist, so wurde das Molekulargewicht hier nicht nach der Formel von G. V. Schulz[3]) berechnet, sondern die lim p/c-Werte durch graphische Extrapolation[4]) ermittelt und aus diesen das Molekulargewicht berechnet (vgl. Tab. 6).

4. Molekulargewichtsbestimmung nach der Endgruppenmethode

Um das Molekulargewicht von hemikolloiden Cellulosetriacetaten auf chemischem Wege zu bestimmen, kann der Gehalt an der einen Endgruppe mit dem nicht reduzierenden Glucoserest, oder an der anderen Endgruppe mit dem reduzierenden aldehydischen Glucoserest ermittelt werden. Um den Gehalt an ersterer zu bestimmen, haben Haworth und Machemer[5]) Cellulosetriacetate methyliert, die erhaltenen Methyläther durch Säuren hydrolytisch gespalten und aus dem Gemisch der Hydrolysenprodukte den Gehalt an Tetramethylglucose ermittelt. Dieses Verfahren ist dann von Hess und Neumann[6]) weiter ausgearbeitet worden. Zur genauen Bestimmung des Molekulargewichts von Cellulosetriacetaten eignet sich dieses Verfahren nicht, denn die Cellulosetriacetate lassen sich nur schwer und erst bei wiederholter Einwirkung von

---

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **176**, 317 (1936). Die verwandten Membranen waren aus Cellulose, Marke „Ultracellafilter, allerfeinst", Durchlaufzeit 20 000 Minuten. Hersteller: Membranfilter Gesellschaft Göttingen.

[2]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

[3]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **176**, 317 (1936).

[4]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **49**, 60 (1929).

[5]) W. N. Haworth u. H. Machemer, J. chem. Soc. (London) **1932**, 2270; Trans. Faraday Soc. **29**, 14 (1933).

[6]) K. Hess u. F. Neumann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 710 (1937); **70**, 721 (1938).

Tabelle 6

Osmotische Messungen an hemikolloiden Cellulosetriacetaten in Chloroform bei 27° C

Subst. Nr.	c in g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	$\lim \frac{p}{c}$	DM	DP
1	1,01	1,59	1,58			
	2,51	4,03	1,60			
	4,97	7,12	1,43			
	4,97	7,58	1,52			
	9,91	19,10	1,92	1,55	15800	55
2	0,52	1,05	2,02			
	1,03	2,10	2,04			
	2,00	4,34	2,17			
	2,00	4,05	2,02			
	3,00	6,33	2,11			
	3,00	6,10	2,03			
	5,05	10,63	2,11			
	5,05	10,23	2,03			
	7,49	16,70	2,23			
	10,02	25,55	2,54	2,10	11700	40
3	1,00	3,02	3,02			
	2,50	7,75	3,09			
	2,55	7,26	2,85			
	3,53	10,87	3,08			
	5,02	15,85	3,16			
	5,03	14,25	2,84	3,00	8200	28
4	0,99	3,17	3,20			
	1,00	3,17	3,17			
	2,40	7,53	3,14			
	2,66	9,00	3,39			
	5,05	18,10	3,58			
	4,98	17,50	3,52	3,12	7900	27
5	1,07	4,56	4,26			
	2,58	11,16	4,31			
	2,63	11,87	4,50			
	3,50	15,50	4,43			
	5,00	21,35	4,27			
	5,01	23,65	4,73	4,30	5700	20

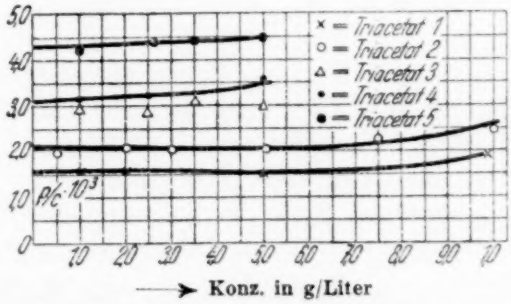


Abb. 2. Ermittlung der lim p/c-Werte der Cellulosetriacetate in Chloroform

methylierenden Agenzien in Cellulosetrimethyläther überführen[1]. Bei diesen Operationen ist ein Abbau oder eine Veränderung der Cellulosekette nicht ausgeschlossen; bei der hydrolytischen Spaltung der Cellulosetrimethyläther können weiter auch andere als die glucosidischen Ätherbindungen gespalten werden[2]. Die Isolierung einer relativ kleinen Menge von Tetramethylglucose durch Destillation läßt sich endlich nicht mit der Genauigkeit durchführen, wie es eine Molekulargewichtsbestimmung verlangt.

Einfacher ist es deshalb, das Molekulargewicht der Cellulosetriacetate durch Bestimmung der aldehydischen Endgruppen zu ermitteln. Dazu müssen die Cellulosetriacetate durch Natronlauge zu Cellulosen verseift werden. Der Gehalt an endständigen Aldehydgruppen kann durch Reduktion von Kupfer- und Silbersalzen bestimmt und die Menge des ausgeschiedenen Kupfer-(I)-oxyds bzw. des Silbers quantitativ ermittelt werden. Die Bestimmung der Kupfer-[3]) und Silberzahlen[4]) ist zur Charakterisierung der Cellulose vielfach angewandt worden, liefert aber ungenaue Werte[5]). Dagegen lassen sich „Cellulosealdehyde“ unter Einhaltung bestimmter Bedingungen mit Natriumhypojodit leicht quantitativ in „Cellulosecarbonsäuren“[6]) verwandeln. Nach Bergmann und Machemer kann man aus dem Verbrauch dieses Oxydationsmittels die Menge der Aldehydgruppen bestimmen[7]).

---

[1]) W. N. Haworth, J. chem. Soc. (London) **107**, 8 (1915); W. N. Haworth u. G. Leitch, J. chem. Soc. (London) **113**, 188 (1918); K. Freudenberg u. R. Hixon, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2119 (1923); K. Freudenberg, Naturw. **26**, 124 (1938).

[2]) K. Freudenberg u. H. Boppel, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 609 (1940).

[3]) C. G. Schwalbe, Angew. Chem. **23**, 924 (1910); **40**, 40 (1927).

[4]) K. Götze, Seide **31**, 429, 470 (1926); Melliand Textilber. **8**, 624, 696 (1927).

[5]) Darauf ist in der Literatur häufig hingewiesen worden. Vgl. auch eine gleichzeitig in der Cellulosechemie erscheinende Arbeit über Kupferzahlbestimmung von Cellulosen.

[6]) Dabei bezeichnen wir als „Cellulosealdehyde“ Cellulosen, die eine Aldehydgruppe am Ende der Kette tragen, als „Cellulosecarbonsäuren“ diejenigen, die eine Carboxylgruppe besitzen.

[7]) M. Bergmann u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 316 (1930).

Es ist auch weiter empfohlen worden, das Molekulargewicht der Cellulose dadurch zu bestimmen, daß man die Cellulosealdehyde zu Cellulosecarbonsäuren oxydiert und den Carboxylgehalt der letzteren durch Adsorption von Methylenblau[1]) oder durch Überführung in ein Schwermetallsalz[2]) und quantitative Bestimmung des Schwermetallgehaltes ermittelt. Die erstere Methode ist von O. Weber[3]) ausgebaut worden und liefert nach seinen Untersuchungen einwandfreie Resultate; für stark abgebaute Produkte eignet sie sich jedoch nicht, da diese relativ leicht wasserlöslich sind. Die weitere Methode, die Bestimmung des Metallgehalts eines cellulosecarbonsauren Salzes, bedarf noch einer Ausarbeitung.

Für die quantitative Bestimmung von Aldosen hat Romijn[4]) als erster Natriumhypojodit verwandt. Von Bergmann und Machemer[5]) wurde diese Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts von hemikolloiden Celluloseacetaten angewandt. K. Hess und Mitarbeiter[6]) wiesen darauf hin, daß diese Methode nicht fehlerfrei ist, da nach der Behandlung mit Natriumhypojodit und folgendem Auswaschen die ungelöst gebliebene Cellulose von neuem mit Natriumhypojodit reagiert. Sie nehmen deshalb an, daß die Natriumhypojodit-Einwirkung eine micellare Oberflächenreaktion darstellt. Bei zahlreichen früheren Versuchen wurde weiter festgestellt, daß der Jodverbrauch von den Versuchsbedingungen abhängt und mit der Einwirkungsdauer allmählich zunimmt; bei Einwirkung von Natriumhypojodit wird nicht nur die endständige Aldehydgruppe oxydiert, sondern es treten auch sonst oxydative Veränderungen in den Glucoseresten ein.

Solche Nebenreaktionen können vor allem eintreten, wenn nicht normale, sondern fehlerhafte Cellulosen vorliegen, die

[1]) Lunge u. Bebie, Angew. Chem. **14**, 510 (1901); Birtwell u. Mitarb., J. Textile Inst. **17**, T 127; E. Knecht u. E. Hibbert, J. chem. Soc. (London) **127**, 2854 (1925).

[2]) H. Rath u. H. Dolmetsch, Klepzigs Textil-Z. **41**, 475 (1938).

[3]) O. H. Weber, J. prakt. Chem. [2] **158**, 33 (1941).

[4]) G. Romijn, Z. analyt. Chem. **36**, 349 (1897).

[5]) M. Bermann u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 316 (1930).

[6]) K. Hess, K. Dziengel u. H. Maass, Ber. **63**, 1922 (1930).

sich bei der Oxydation der Cellulose durch sekundäre Reaktionen bilden können: derartige fehlerhaften Cellulosen, wie sie z. B. bei der Autoxydation der Cellulose bei Gegenwart von Alkali entstehen können, werden bei Einwirkung von Hypojodit mehr Sauerstoff verbrauchen als normale Cellulosen, die nur eine oxydierbare endständige Aldehydgruppe tragen, da die anoxydierten Glucosereste in den fehlerhaften Cellulosen leicht weiter oxydiert werden.

Um solche Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde die Verseifung der Cellulosetriacetate zu Cellulosen mit 1 n-Natronlauge in einer Stickstoffatmosphäre[1]) vorgenommen[2]). Infolge der Empfindlichkeit der Glucosereste gegen Oxydationsmittel bei Gegenwart von Alkali wurde weiter die Einwirkung von Hypojodit nicht in stark alkalischer Lösung vorgenommen, sondern es wurde nach der Verseifung der Cellulosetriacetate der Überschuß an Natronlauge durch Zusatz von Natriumbicarbonat auf ein p_H von ungefähr 10 gepuffert[3]).

Es wurden stets 10 ccm einer 0,01 n-Lösung von Jod in Jodkalium zur gepufferten Lösung zugesetzt, um die Cellulosealdehyde zur Cellulose-Carbonsäure zu oxydieren. Die Einwaage des Cellulosetriacetates wurde so bemessen, daß die Jodlösung in etwa 4- bis 5-fachem Überschuß vorhanden war. Durch weitere Versuche stellten wir fest, daß der Jodverbrauch unabhängig von der Oxydationsdauer ist; mit andern Worten, es wird unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen nur die endständige Aldehydgruppe der Cellulosekette in eine Carboxylgruppe übergeführt, ohne daß Glucosereste in der Cellulosekette oxydiert werden. Somit läßt sich bei den normalen

---

[1]) Alle Lösungen wurden unter peinlichstem Ausschluß von Sauerstoff hergestellt. Um das Wasser vollständig von Sauerstoff zu befreien wurde es im Stickstoffstrom destilliert. Der Stickstoff selbst wurde von den letzten Spuren Sauerstoff durch Waschen mit Chrom(II)-chloridlösung befreit.

[2]) Bei dem Verseifen mit 1 n-Natronlauge werden häufig die Acetate durch Natronlauge schlecht benetzt. Wir schüttelten deshalb mit Glasperlen unter Zugabe von etwas Stearinsäure, wodurch eine gute Benetzung erreicht wird, so daß nach 2 Stunden die Acetate vollständig verseift sind. Davon überzeugten wir uns dadurch, daß auch bei längerer Verseifungsdauer keine anderen Resultate erhalten wurden.

[3]) F. Auerbach u. E. Bodländer, Angew. Chem. 36, 602 (1923).

Cellulosetriacetaten mit endständigen Aldehydgruppen aus dem Jodverbrauch ihr Molekulargewicht errechnen. Daß diese abgeänderte Methode zu brauchbaren Werten führt, wurde an Glucosepentaacetat und Cellobioseoctoacetat nachgewiesen.

Tabelle 7

Jodometrische Molekulargewichtsbestimmungen von Glucosepentaacetat und Cellobioseoctoacetat

Substanz	Einwaage mg	Oxydat.-Zeit Minuten	Jodverbrauch ccm 0,01 n-Lösung	Mol.-Gew.
Glucosepentaacetat Mol.-Gew. 390	4,084	45	2,20	370
	4,080	45	2,10	390
	3,925	60	2,10	374
	4,955	120	2,57	386
	4,692	120	2,40	390
Cellobioseoctoacetat[1]) Mol.-Gew. 678	7,573	60	2,18	694
	6,550	90	1,85	710
	7,230	90	2,07	700
	8,255	120	2,37	696
	7,033	120	2,06	684

Am Beispiel eines Cellulosetriacetates sei gezeigt, daß bei verschieden langer Oxydationsdauer der Jodverbrauch auch hier unabhängig davon der gleiche ist.

Tabelle 8

Jodometrische Molekulargewichtsbestimmung eines abgebauten Cellulosetriacetates bei verschiedener Oxydationsdauer

Substanz	Einwaage mg	Oxydat.-Zeit Minuten	Jodverbrauch ccm 0,01 n-Lösung	Mol.-Gew.
Cellulosetriacetat (Subst. Nr. 2)	153,6	15	2,92	10 500
	152,5	30	2,66	11 500
	152,1	60	2,70	11 250
	151,3	120	2,98	10 200
	140,1	120	2,80	10 000

Bei den weiteren Produkten wurde die Oxydationsdauer in der Regel nicht variiert, sondern die Jodlösung wurde 1 Stunde auf die durch Verseifung erhaltene Cellulose einwirken gelassen.

[1]) Letzteres Produkt benetzt sich auffallend schlecht mit Natronlauge; deshalb ist hier ein Zusatz von Stearinsäure notwendig.

Tabelle 9

Jodometrische Molekulargewichtsbestimmungen von hemikolloiden Cellulosetriacetaten (Oxydationsdauer 1 Stunde)

Substanz Nr.	Einwaage mg	Jodverbrauch ccm 0,01 n-Lösung	Mol.-Gew.
1	154,8	2,15	14 400
	149,0	2,10	14 200
	150,3	1,80	16 700
3	115,8	2,50	9 250
	113,6	2,55	8 900
	147,5	3,31	8 900
4	93,1	2,26	8 250
	72,9	1,83	8 000
	66,0	1,72	7 700
5	69,8	2,39	5 850
	62,5	2,04	6 100
	58,3	2,00	5 830
6	50,1	2,71	3 700
	52,5	2,90	3 600
	41,3	2,58	3 200
7	31,7	2,55	2 500
	30,8	2,29	2 700
	33,0	2,43	2 700
8	20,19	2,39	1 700
	20,65	2,48	1 670

5. Vergleich der Molekulargewichte nach der Endgruppen- und osmotischen Methode

In Tab. 10 werden die nach der osmotischen Methode erhaltenen Molekulargewichte und die nach der Endgruppenmethode gefundenen zusammengestellt. Diese stimmen innerhalb der Versuchsfehler überein.

Tabelle 10

Vergleich der osmotisch erhaltenen Mol.-Gew. mit den jodometrischen Endgruppen-Werten

Substanz Nr.	Osmot. Mol.-Gew.	Jodom. Mol.-Gew. Durchschnitt
1	15 800	15 100
2	11 700	11 000
3	8 200	9 000
4	7 900	7 900
5	5 700	5 900

Dieses Ergebnis ist von Bedeutung, da hier zum ersten Male der Nachweis gelungen ist, daß die nach der osmotischen Methode erhaltenen Molekulargewichte mit den nach einer chemischen Methode ermittelten übereinstimmen. Damit ist bewiesen, daß die osmotische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes dieser makromolekularen Stoffe mit Fadenmolekülen brauchbar ist.

Gegen die Anwendbarkeit der osmotischen Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Linearkolloiden kann Bedenken erhoben werden, da bei diesen die p/c-Werte nicht konstant sind, sondern mit wachsender Konzentration ansteigen; es verhält sich also diese Gruppe von makromolekularen Stoffen mit Fadenmolekülen prinzipiell anders als die niedermolekularen Stoffe; denn bei letzteren nehmen die osmotischen Drucke [respektive die Gefrierpunktsdepressionen und Siedepunktserhöhungen] proportional mit der Konzentration zu oder, falls in höherer Konzentration Assoziationen eintreten, nehmen die p/c-Werte mit wachsender Konzentration ab. Diese andersartige Änderung des osmotischen Druckes mit steigender Konzentration hängt mit der Fadenform der Moleküle zusammen und tritt bei Sphärokolloiden nicht auf[1]).

Diese Kontrolle war besonders wichtig, weil die Celluloseacetate bekanntlich anormale Gefrierpunktsdepressionen geben[2]).

Eine ganze Reihe früherer Beobachtungen sprachen dafür, daß auch bei Linearkolloiden aus osmotischen Messungen das Molekulargewicht errechnet werden kann, trotzdem diese Lösungen dem van't Hoffschen Gesetz nicht gehorchen[3]). So führen z. B. die Bestimmungen ein und desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln zu gleichen Molekulargewichten, wenn man die lim p/c-Werte zur Berechnung benutzt; denn diese lim p/c-Werte sind stets die gleichen, obwohl der An-

[1]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

[2]) K. Hess, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928; vgl. dazu H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1577 (1937).

[3]) Vgl. G. V. Schulz, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, J. F. Lehmanns Verlag, II. Bd. (im Erscheinen).

stieg der p/c-Werte in verschiedenen Lösungsmitteln ein verschiedener ist[1]).

6. Bestimmung der K_m-Konstanten von hemikolloiden Cellulosetriacetaten

An hemikolloiden Cellulosetriacetaten, ebenso an Cellobioseoctoacetat wurden Viscositätsmessungen mit dem Ostwaldschen Viscosimeter in *m*-Kresol und Chloroform bei 20° durchgeführt, und zwar im Bereich verd. Sollösungen[2]) von $\eta_{sp} = 0{,}05$ bis 0,2. Aus diesen Messungen ergaben sich die Viscositätszahlen, die $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte der Tab. 11 und 12.

Tabelle 11

Viscositätsmessungen in *m*-Kresol bei 20°

Bezeichnung	c g/Liter	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$
1	4,88	0,164	3,36
	4,41	0,151	3,42
2	8,12	0,187	2,31
	7,98	0,191	2,39
3	6,55	0,116	1,77
	11,40	0,201	1,76
4	6,70	0,110	1,64
	6,50	0,105	1,62
5	11,98	0,145	1,21
	7,49	0,086	1,15
6	8,28	0,071	0,86
7	8,87	0,060	0,675
8	14,76	0,083	0,563
9	27,20	0,102	0,375

Tabelle 12

Viscositätsmessungen in Chloroform bei 20°

Bezeichnung	c g/Liter	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$
1	4,86	0,142	2,92
	4,61	0,131	2,84
2	6,20	0,118	1,90
3	5,44	0,082	1,51
	12,92	0,193	1,49
4	7,79	0,112	1,44
5	10,02	0,108	1,08
6	15,06	0,104	0,69
7	15,08	0,084	0,56
8	14,61	0,072	0,49
9	27,90	0,087	0,31

[1]) A. Dobry, Kolloid-Z. **81**, 190 (1937). H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1577 (1937); H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937); H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1937); H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. **155**, 261 (1940).

[2]) Auch im Gebiet der Sollösungen sind die Viscositätszahlen hauptsächlich bei meso- und eukolloiden Cellulosen nicht völlig konstant; es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß für sehr genaue Bestimmungen die $\lim \frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte ermittelt werden müssen. Bei hemi-

Unter Benutzung der früher angegebenen Konstante wurden aus diesen die Durchschnittspolymerisationsgrade der Produkte errechnet.

Tabelle 13

Bestimmung der Durchschnittspolymerisationsgrade in *m*-Kresol und Chloroform

Subst. Nr.	DP nach osmot. und Endgruppenmethode	Viscosimetrische Methode			
		in *m*-Kresol $K_m = 6{,}3 \cdot 10^{-4}$		in Chloroform $K_m = 5{,}3 \cdot 10^{-4}$	
		$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	DP	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	DP
1	54	3,39	54	2,88	54
2	39	2,35	37	1,90	36
3	30	1,77	28	1,50	28
4	27	1,63	26	1,44	27
5	20	1,18	19	1,08	20
6	12	0,86	14	0,69	13
7	9	0,67	11	0,56	11
8	6	0,56	9	0,49	9
9	2	0,37	6	0,31	6

Bei den Produkten mit einem Polymerisationsgrad über 12 stimmen die nach der viscosimetrischen Methode erhaltenen Durchschnittspolymerisationsgrade mit den nach der osmotischen und Endgruppenmethode gewonnenen überein. Dadurch ist bewiesen, daß bei höhermolekularen Cellulosetriacetaten die viscosimetrische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes geeignet ist. Aus den Viscositätszahlen der Tab. 11 und 12 und den nach der Endgruppenmethode erhaltenen Polymerisationsgraden ergeben sich für diese Cellulosetriacetate die K_m-Werte der folgenden Tab. 14.

Zum Vergleich werden in nachfolgender Tab. 15 die Viscositätszahlen der Oligosaccharidacetate angeführt und aus dem Polymerisationsgrad, also aus der Zahl ihrer Glucosereste in gleicher Weise die K_m-Werte berechnet[1]).

kolloiden Produkten ist der Anstieg der $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte im Gebiet der Sollösungen so gering, daß von der Ermittlung der $\lim \frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte abgesehen werden kann.

[1]) Die Tab. 15 ist von Tab. 2 dadurch verschieden, daß die Endgruppen (d. h. ein Essigsäureanhydridmolekül auf 1 Molekül) nicht abgezogen wurden.

Tabelle 14

Die K_m-Konstanten abgebauter Cellulosetriacetate

Subst. Nr.	DP nach osmot. und Endgruppenmethode	*m*-Kresol		Chloroform	
		$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$
1	54	3,39	6,3	2,88	5,3
2	39	2,35	6,0	1,90	4,9
3	30	1,77	5,9	1,50	5,0
4	27	1,63	6,0	1,44	5,3
5	20	1,18	5,9	1,08	5,4
6	12	0,86	7,1	0,69	5,7
7	9	0,67	7,4	0,56	6,2
8	6	0,56	9,4	0,49	8,1
9	2	0,37	18,5	0,31	15,5

Tabelle 15

K_m-Werte von Oligosaccharidacetaten (ohne Abrechnung der Endgruppen) in *m*-Kresol

Substanz	P	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$
Glucoseacetat	1	0,26	26,0
Cellobioseacetat	2	0,38	19,0
Cellotrioseacetat	3	0,43	14,3
Cellotetraoseacetat	4	0,51	12,7
Cellopentaoseacetat . . .	5	0,56	11,2

Die gefundenen K_m-Werte der Tab. 14 und 15 wurden gegen die Durchschnittspolymerisationsgrade graphisch aufgetragen. Aus dem Gang der Kurven erkennt man, daß die K_m-Werte mit steigendem Polymerisationsgrad regelmäßig abnehmen.

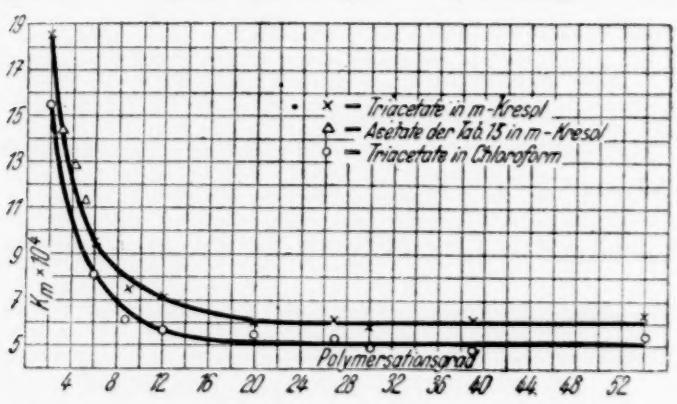


Abb. 3. Gang der K_m-Werte von Cellulosetriacetaten in *m*-Kresol und Chloroform

Es ist verständlich, daß bei kurzkettigen Produkten das Viscositätsgesetz nicht gelten kann, da diese keine Fadenform besitzen[1]). Das Glucosepentaacetat[2]) hat eine Viscositätszahl von 0,0026. Nach der Einsteinschen Gleichung[3]), die entsprechend dem Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle umgeformt wurde[4]), beträgt für Kugelmoleküle die Viscositätszahl 0,0025

$$\eta_{sp}/c \cdot s = 0{,}0025$$

s = Dichte der gelösten Substanz
η_{sp} = spez. Viscosität = $\eta_{rel.} - 1$
c = Konzentration in g/Liter

Bei dem Glucoseacetat erhält man durch Multiplizieren mit der Dichte 1,3 den Wert 0,0034. Schon Einstein hat darauf hingewiesen, daß infolge der Solvatation das Volumen der gelösten Teilchen größer wird und damit die Viscositätszahl zu hoch. Um die Solvatation in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen, wurden weitere Messungen von Glucosepentaacetat in Benzol und Chloroform[5]) ausgeführt. Die

[1]) Bei kurzkettigen Molekülen können die Abweichungen der Viscositätszahlen von den berechneten auf zwei Ursachen beruhen. Haben die kurzkettigen Moleküle eine geringe absolute Viscosität, wie es z. B. bei niedermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen der Fall ist, dann ist die absolute Viscosität der gelösten Moleküle nicht mehr unendlich groß im Vergleich zu der der Lösungsmittel; diese Voraussetzung für die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes trifft also hier nicht mehr zu. In diesem Falle ist die Viscositätszahl der gelösten Moleküle kleiner als die berechnete. Dies ist bei den „Präzisionsmessungen" von K. H. Meyer, Helv. chim. Acta **18**, 1071 (1935), der Fall. Diese sind deshalb kein Gegenbeweis für die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes, vgl. H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1180 (1936).

Ist dagegen die absolute Viscosität der gelösten kleinen Moleküle im Vergleich zu den Lösungsmittelmolekülen sehr hoch, wie z. B. hier bei dem Glucosepentaacetat, dann ist die Viscositätszahl der kurzkettigen Moleküle höher als die berechnete; denn das Endglied der kurzkettigen Moleküle ist ein kugelförmiges Molekül, das unsolvatisiert die Viscositätszahl von 0,0025 besitzen sollte.

[2]) H. Staudinger u. H. Freudenberger, Liebigs Ann. Chem. **501**, 162 (1933); H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **68**, 1691 (1935).

[3]) A. Einstein, Ann. Physik **19**, 289 (1906).

[4]) H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1691 (1935).

[5]) Nach Messungen von Fr. Zapf.

Viscositätszahl (η_{sp}/c) beträgt in Benzol 0,0022, in Chloroform infolge der besseren Solvatation 0,00285. Nach Multiplikation mit dem spezifischen Gewicht 1,3 erhält man für Benzol eine Konstante von 0,00286, für Chloroform eine solche von 0,0037. Man erkennt daraus, daß das Endglied der polymerhomologen Reihe, das Glucosepentaacetat, annähernd den gleichen K_m-Wert hat wie solvatisierte Kugelmoleküle. Mit zunehmender Längsstreckung dieser Moleküle sinkt dieser K_m-Wert, um schließlich für die Fadenmoleküle der höhermolekularen Cellulosetriacetate auf ein Viertel des ursprünglichen Betrages zu sinken, der dann konstant bleibt.

Nach der graphischen Darstellung (Abb. 3) sind die K_m-Werte ungefähr vom Polymerisationsgrad 20 ab konstant, und zwar sind sie bei den Produkten Nr. 1—5 der Tab. 14 vom Polymerisationsgrad 20—50 in *m*-Kresol im Durchschnitt $6{,}1 \cdot 10^{-4}$, in Chloroform $5{,}2 \cdot 10^{-4}$. Diese Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen, wie sie bei den hochmolekularen meso- und eukolloiden Cellulosetriacetaten der Tab. 4 erhalten wurden. Damit ist durch diese Untersuchungen an niedermolekularen Cellulosetriacetaten, deren Molekulargewicht sich nicht nur durch osmotische, sondern auch durch chemische Methoden feststellen läßt, die Größe dieser K_m-Konstanten sichergestellt.

Die untersuchten hemikolloiden Cellulosetriacetate bestehen aus unverzweigten Fadenmolekülen, da bei diesen das chemische Molekulargewicht[1]) mit dem osmotischen übereinstimmt. Da die Konstante hochmolekularer Cellulosetriacetate vom DP 780 die gleiche ist wie die von stark abgebauten Produkten mit Fadenmolekülen bekannter Konstitution, so haben auch die hochmolekularen Cellulosetriacetate gleichen Bau wie die niedermolekularen. Damit ist ein direkter Beweis

[1]) Um ein organisches Molekül mit aller Sicherheit als Fadenmolekül zu charakterisieren, müßte der Gehalt an beiden Endgruppen erfaßt und daraus das Molekulargewicht berechnet werden. Bei diesen abgebauten Cellulosetriacetaten ist es unnötig, die nicht glucosidischen Endgruppen zu ermitteln, da W. N. Haworth u. H. Machemer [J. chem. Soc. (London) **1932**, 2372; Trans. Faraday Soc. **29**, 14 (1933)], bereits gezeigt haben, daß diese aus einem Glucoserest besteht, der eine Tetramethylglucose liefert.

geliefert, daß auch die höchstmolekularen Cellulosen aus unverzweigten Fadenmolekülen bestehen[1]).

H. Lachs und A. I. Grosman haben kürzlich die K_m-Konstante von eukolloiden Cellulosetriacetaten vom Polymerisationsgrad 440—1500 bestimmt und zu diesem Zweck das Molekulargewicht nach der osmotischen Methode aus den limes p/c-Werten berechnet und als Viscositätszahlen die limes η_{sp}/c-Werte eingesetzt. Das Ergebnis ihrer Versuche ist in folgender Tab. 16 niedergelegt[2]).

Tabelle 16

Werte der Konstante K_m für eukolloide Acetylcellulosen nach H. Lachs und A. I. Grosman

Acetylcellulose	$\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$	DM	DP	$K_m \cdot 10^4$
		Chloroform		
aus Linters, Fraktion II	0,4754	453 000	1570	3,02
aus Linters, nach 3-maliger Acetylierung, Frakt. III	0,2791	293 000	1020	2,74
aus Baumwollzellstoff, Fr. I	0,2885	259 000	899	3,21
aus gereifter Alkalicellulose, Frakt. II	0,1482	141 000	490	3,02
aus fertiger Kunstseide, Frakt. II	0,1404	127 000	443	3,17
			Mittelwert:	3,03
		m-Kresol		
aus Baumwollzellstoff, Fr. I	0,3344	250 000	867	3,86

Die Autoren finden dabei für diese Produkte eine Konstante von $K_m = 3{,}03 \cdot 10^{-4}$ in Chloroform und $K_m = 3{,}86 \cdot 10^{-4}$ in *m*-Kresol; diese Werte weichen also erheblich von den unsrigen ab. Diese Differenzen können nicht darauf beruhen, daß die K_m-Werte einen Gang haben und bei den eukolloiden Produkten weiter fallen; denn für die 3 höchstmolekularen

[1]) H. Staudinger u. F. Reinecke, Liebigs Ann. Chem. **535**, 47 (1938).

[2]) H. Lachs u. A. I. Grosman, Bl. Acad. Pol. (3 A) **1939**, II, 176.

Cellulosetriacetate auf Tab. 4 vom Durchschnittsmolekulargewicht 325, 370 und 780 wurde, wie bei den niederen Gliedern ein K_m-Wert von rund $6{,}3 \cdot 10^{-4}$ gefunden.

Die Unterschiede zwischen unseren Konstanten und den von Lachs und Grosman gefundenen sind darauf zurückzuführen, daß deren osmotische Molekulargewichtsbestimmungen einen systematischen Fehler haben, durch den die Molekulargewichte zu hoch ausfallen. In der von ihm benutzten Apparatur werden nicht starre Membrane verwandt, wie es in der Apparatur von G. V. Schulz[1]) der Fall ist, sondern Kollodiumsäckchen, deren Volumen mit steigendem osmotischem Druck nicht konstant ist, sondern sich um einem gewissen Betrag ausdehnt. Dadurch wird der osmotische Druck zu niedrig und das Molekulargewicht zu hoch gefunden; vor allem arbeiteten sie nicht bei konstanter Temperatur, wie es für osmotische Messungen unbedingt erforderlich ist[2]).

Kraemer und Lansing[3]) haben Molekulargewichte von acetonlöslichen Celluloseacetaten, die 2,38 Acetatgruppen pro Glucoserest enthalten, mit der Ultrazentrifuge bestimmt und weiter ihre Produkte durch Viscositätsmessungen charakterisiert. Durch Umrechnung dieser Werte erhält man eine K_m-Konstante im Durchschnitt von 4,2; also einen Wert, der ebenfalls niedriger ist als der früher gefundene[4]).

Die Zahlenangaben dieser Autoren sind nicht direkt mit den unsrigen vergleichbar, weil sie die Größe des Quotienten $\frac{DP}{(\eta)}$ prüfen; dabei ist (η) die Eigenzähigkeit[5]) $= \frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10$. In den

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **176**, 317 (1936).

[2]) Vgl. die im nächsten Heft des Journals erscheinende Kritik dieser Arbeit von G. V. Schulz.

[3]) Kraemer u. Lansing, J. physic. Chem. **39**, 153 (1935); vgl. weiter F. O. Kraemer u. J. B. Nicols, Buch von The Svedberg und K. O. Petersen, Die Ultrazentrifuge, Verlag Steinkopff 1940, S. 382.

[4]) Nach früheren Messungen wurden von H. Staudinger u. F. Reinecke, für Cellite in Aceton eine K_m-Konstante von $9 \cdot 10^{-4}$ erhalten, vgl. Liebigs Ann. Chem. **535**, 95, Tab. 39 (1938).

[5]) Kraemer u. Lansing bezeichnen als Eigenzähigkeit den lim-Wert einer Lösung, die 1 g Substanz in 100 ccm gelöst enthält, während bei den η_{sp}/c-Werten, den Viscositätszahlen, die Konzentration in Gramm pro Liter angegeben wird.

seit 1930 im Freiburger Laboratorium erschienenen Arbeiten[1]) wird dagegen die Größe des Quotienten $\frac{\eta_{sp}/c}{P}$ oder respektive $\frac{\eta_{sp}/c_{gm}}{M}$ geprüft; wir bezeichnen diesen Wert als K_m-Konstante, falls er in einem größeren Bereich konstant ist. Errechnet man nun aus den Kraemer und Lansingschen Messungen die K_m-Konstante, so erhält man die Werte der Tab. 17.

Tabelle 17

Beziehung zwischen den mit der Ultrazentrifuge ermittelten Molekulargewichten und den Viscositätszahlen von acetonlöslichen Celluloseacetaten (etwa 2,38 Acetatgruppen pro Glucoserest)

Probe Nr.	Mol.-Gew.	DP	$[\eta]$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$
A	50 000	190	0,73	7,3	3,9
B	68 000	260	1,23	12,3	4,7
C	90 000	340	1,52	15,2	4,5
D	95 000	360	1,64	16,4	4,5
E	250 000	950	3,78	37,8	4,0

Kraemer und Lansing finden also halb so große K_m-Konstanten, als die in einer früheren Arbeit angegebenen[2]). Da bei den Viscositätsmessungen keine Differenzen auftreten können, so sind nach der ultrazentrifugalen Methode doppelt so hohe Molekulargewichte für die Cellite erhalten worden als nach der osmotischen. Bei Polystyrolen[3]), ebenso bei Methylcellulosen[4]) wurden dagegen nach beiden Verfahren übereinstimmende Molekulargewichte erhalten. Den Grund dieser Abweichungen können wir nicht beurteilen, da wir im hiesigen Laboratorium keine Möglichkeit haben, nach der ultrazentrifugalen Methode Molekulargewichtsbestimmungen vorzunehmen.

Da von anderen Autoren abweichende Werte für die K_m-Konstanten erhalten wurden, so ist die Feststellung wichtig,

[1]) H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 222 (1930).

[2]) Vgl. Anmerkung 4 auf S. 62.

[3]) G. V. Schulz, Ergebn. exakt. Wissensch. **18**, 367, Tab. 5 (1938); Z. physik. Chem. (A) **176**, 336 (1936).

[4]) R. Signer u. P. von Tavel, Helv. chim. Acta **21**, 544 (1938).

daß die von uns ermittelten K_m-Konstanten für Cellulosetriacetate $K_m = 6{,}3 \cdot 10^{-4}$ in *m*-Kresol- und $K_m = 5{,}3 \cdot 10^{-4}$ in Chloroformlösung dadurch gesichert sind, daß bei den in vorstehender Arbeit untersuchten Cellulosetriacetaten nicht nur nach der osmotischen, sondern auch nach der chemischen Methode, also durch Endgruppenbestimmung, übereinstimmende Ergebnisse für das Molekulargewicht erhalten wurden.

Das wesentliche Ergebnis der Untersuchungen von Lachs und Grosman wie von Kraemer und Lansing besteht darin, daß sie unter Einhaltung gleicher Meßmethoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes konstante Beziehungen zwischen Viscositätszahlen und Molekulargewichten (respektive Polymerisationsgraden) bei verschiedenen Vertretern der polymerhomologen Reihe der Cellulosetriacetate feststellen konnten. Damit liefern diese Arbeiten eine neue Bestätigung für die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes für Fadenmoleküle.

7. Bestimmung der K_m-Konstante der Cellulose

Die K_m-Konstante der Cellulose wurde bisher von uns nicht direkt bestimmt, da die Ermittlung des Molekulargewichtes von polymerhomologen Cellulosen nach der osmotischen Methode sich nicht durchführen ließ[1]). Die K_m-Konstante wurde deshalb indirekt aus dem Verhältnis der Viscositätszahlen von polymerhomologen Cellulosetriacetaten in *m*-Kresol zu den polymeranalogen Cellulosen in Schweizers Reagens berechnet; denn bei polymeranalogen Produkten stehen die K_m-Konstanten im Verhältnis zu den Viscositätszahlen. Es gilt also die Beziehung:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} : \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)' = K_m : (K_m') .$$

In einer früheren Arbeit[2]) wurde aus dem Verhältnis dieser η_{sp}/c-Werte eine K_m-Konstante der Cellulose in Schweizers

[1]) Das Molekulargewicht der Cellulose wurde von Kraemer und Lansing mit Hilfe der Ultrazentrifuge ermittelt. Gleichzeitig wurden Viscositätsmessungen ausgeführt und die K_m-Konstante bestimmt. Vgl. The Svedberg u. K. O. Petersen, Die Ultrazentrifuge, Verlag Steinkopff 1940, S. 382 ff. Daselbst weitere Literatur.

[2]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 251 (1937).

Reagens von $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$ berechnet unter Zugrundelegung der K_m-Konstante der Cellulosetriacetate in *m*-Kresol von $K_m = 6{,}3 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 18

Überführung von Cellulosetriacetaten in polymeranaloge Cellulosen[1])

Cellulosetriacetate in *m*-Kresol		Cellulosen in Schweizer-Lösung		
DP	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	DP*)	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$
285	18,0	305	15,3	5,3
340	21,4	350	17,6	5,2
505	31,8	500	25,0	5,0
800	50,4	780	39,1	4,9
825	52,0	790	39,6	4,8
870	54,3	850	42,4	4,9
960	60,4	955	47,9	5,0
1180	74,4	1165	58,3	5,0
1660	104,5	1660	84,0	5,1

*) Berechnet aus den Viscositätszahlen mit $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$.

Da durch die vorstehenden Untersuchungen die K_m-Konstante der Cellulosetriacetate bestätigt ist, so ist damit auch die K_m-Konstante der Cellulose in Schweizers Reagens gesichert.

Weitere Untersuchungen wurden mit den in dieser Arbeit beschriebenen Cellulosetriacetaten ausgeführt.

Wie von G. Daumiller nachgewiesen wurde[2]), werden Cellulosetriacetate durch Schütteln mit Schweizers Reagens nach 12 Stunden bei Zimmertemperatur zu Cellulose verseift. Wiegt man also eine bestimmte Menge Cellulosetriacetat in ein Meßkölbchen ein und füllt dies mit Schweizer-Lösung bis zu einem bestimmten Volumen auf, so kann man die Viscositätszahl der durch Verseifung entstandenen Cellulose in Schweizer-Lösung ermitteln. Bei hochmolekularen Produkten mit einem Polymerisationsgrad über 80 kann dabei die Änderung der Zusammensetzung der Lösung durch Bildung von Ammoniumacetat vernachlässigt werden. Bei den hemikolloiden Celluloseacetaten, hauptsächlich beim Cellobioseacetat, erhöht das gebildete Ammoniumacetat die Ausflußzeit der Lösung;

[1]) Vgl. Anm. 2 S. 64.

[2]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937).

es war deshalb notwendig, den Einfluß verschiedener Mengen Ammoniumacetat auf die Viscosität der Schweizer-Lösung festzustellen.

Tabelle 19

Bestimmung der Viscosität von Ammonium-acetatlösungen

Durchflußzeit der Schweizer-Lösung*)	Zusatz von NH_4-Acetat in mg	Durchflußzeit der NH_4-acetat-haltigen Schweizer-Lösung	Diff. Sek.
87,0	74,0	87,5	0,5
87,0	132,0	87,8	0,8
87,0	210,2	88,3	1,3

*) Zusammensetzung der Schweizer-Lösung:

146,4 mg $Cu(OH)_2$ 30 mg CuCl 15,0 ccm konz. Ammoniak

Die Änderung der Durchflußzeit der Schweizer-Lösung mit wachsender Ammoniumacetatkonzentration in einem bestimmten Viscosimeter wurde graphisch aufgetragen. Aus der erhaltenen Geraden läßt sich die Ausflußzeit ammoniumacetathaltiger Schweizer-Lösung bei einem bestimmten Ammoniumacetatgehalt aus der graphischen Darstellung (Abb. 4) ermitteln.

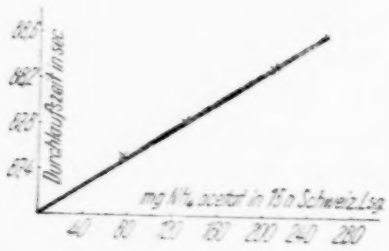


Abb. 4. Ausflußzeiten einer Schweizer-Lösung mit zunehmendem Ammoniumacetatgehalt

Löst man eine bekannte Menge eines Cellulosetriacetates in Schweizer-Lösung, so läßt sich die Menge des gebildeten Ammoniumacetates berechnen und aus der graphischen Darstellung die Korrektur an der Durchflußzeit des Lösungsmittels, die zur Berechnung der relativen Viscosität notwendig ist, vornehmen. In der Tab. 21 ist die spez. Viscosität der aus den Acetaten erhaltenen Celluloselösungen ohne Korrektur und nach Anbringen der Korrektur eingetragen. Man sieht daraus, daß bei den höhermolekularen Produkten die Korrektur vernach-

lässigt werden kann, und daß sie nur bei den niedermolekularen Produkten anzubringen ist.

Zur Kontrolle wurde Cellobioseoctoacetat durch Verseifen in Schweizers Reagens in Cellobiose übergeführt und der K_m-Wert berechnet. Um nachzuprüfen, ob der so erhaltene Wert richtig ist, wurde Cellobiose direkt in Schweizer-Lösung gelöst und auf diese Weise der K_m-Wert ermittelt. Der letztere weicht nur wenig von dem ersteren ab. Die Differenz ist wohl darauf zurückzuführen, daß sich beim Verseifen des Cellobioseacetates auch die Konzentration des Ammoniaks, also des Lösungsmittels, ändert, wodurch ebenfalls die Ausflußzeit der Schweizer-Lösung beeinflußt wird.

Tabelle 20

Vergleichende Viscositätsmessungen an Cellobiose und Octaacetylcellobiose in Schweizer-Lösung

Cellobiose direkt				Octaacetylcellobiose				
c g/Liter	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$	Acetat g/Liter	Cellul. g/Liter	η_{sp} korr.	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$
14,0	0,035	0,250	12,5	23,60	13,27	0,034	0,256	12,8
17,4	0,044	0,253	12,6	20,20	11,38	0,031	0,272	13,6
				18,31	10,30	0,027	0,262	13,1
				33,00	18,60	0,049	0,264	13,2

Führt man nach dieser Methode eine Reihe von abgebauten polymerhomologen Cellulosetriacetaten in Cellulose über und bestimmt die K_m-Konstante der so erhaltenen Cellulosen, so kommt man zu dem Resultat der Tab. 21. Diese Bestimmung wurde auch auf zwei höhermolekulare Produkte ausgedehnt, um zu prüfen, ob die gleichen Ergebnisse wie in Tab. 18 erhalten werden. Nach diesen Messungen haben bei den niederen Produkten die K_m-Werte in Schweizers Reagens einen Gang, um erst vom Polymerisationsgrad 40 an konstant zu werden.

Durch einen Vergleich der graphischen Darstellung von Abb. 3 mit Abb. 5 sieht man, daß die K_m-Werte der Cellulosen in Schweizers Reagens mit steigendem Durchschnittspolymerisationsgrad langsamer abnehmen als die der Cellulosetriacetate

Tabelle 21

Viscositätsmessungen in Schweizer-Lösung

Subst.	DP	Acetat g/Liter	Cellulose g/Liter	η_{sp} unkorr.	η_{sp} korr.	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$ Cellul.
—	500	0,371	0,208	0,051	—	24,50	5,0
—	300	1.007	0,567	0,085	—	15,00	5,0
1	54	6,53	3,67	0.111	0,104	2,84	5,2
2	39	3,32	1,87	0,042	0,038	2,03	5,2
3	30	6,83	3,84	0,066	0,061	1,58	5,3
4	27	4,96	2,79	0,047	0,042	1,50	5,5
5	20	7.10	4,00	0.056	0,048	1,20	6,0
6	12	7,99	4,50	0.047	0,041	0,91	7,6
7	9	10,20	5,75	0,056	0,050	0,87	9,6
8	6	13,65	7,70	0,058	0,050	0,65	10,9
9	2	23,60	13,27	0,057	0,034	0,256	12,8
		20,20	11,38	0,048	0,031	0,272	13,6
		18,31	10,30	0,044	0,027	0,262	13,1
		33,00	18,60	0,078	0,049	0,264	13,2

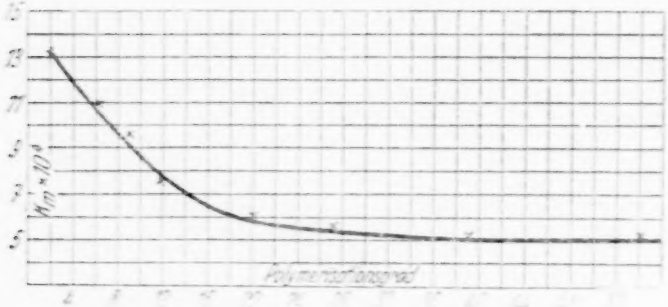


Abb. 5. Gang der K_m-Werte von Cellulosen in Schweizers Reagens

in *m*-Kresol. Dies hängt möglicherweise damit zusammen, daß die beiden endständigen Glucosereste mit ihren 4 Hydroxylgruppen mit dem Kupfersalz in anderer Weise Komplexe bilden als die mittelständigen, die nur 3 Hydroxylgruppen besitzen. Möglicherweise ist deshalb der Einfluß der endständigen Glucosereste auf die Viscosität viel bedeutender als bei den homöopolaren Cellulosetriacetaten in *m*-Kresol.

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchungen besteht in dem Nachweis, daß für höhermolekulare reine Cellulosen vom Polymerisationsgrad 50 an die K_m-Konstante 5.10^{-4} neu bestätigt ist. Die gleiche K_m-Konstante wird auch aus dem Verhältnis der Viscositätszahlen von umgefällten polymerhomologen Cellulosen in Schweizers Reagens zu denen

von den polymeranalogen Nitrocellulosen in Aceton erhalten[1]). Die Viscositätszahlen der Nitrocellulosen sind ungefähr doppelt so hoch als die der Cellulosen. Da die K_m-Konstante der Nitrocellulose $10—11.10^{-4}$ ist, so ergibt sich als Konstante der Cellulose $5—5{,}5.10^{-4}$. Diese Konstante gilt nur für reine Fasercellulosen wie Baumwolle und Ramie, und zwar für Produkte, die durch Fraktionieren zwar von höher- und niedermolekularen Anteilen befreit sind, aber noch nicht einheitlich sind. Für fast einheitliche Produkte sind die Konstanten der Celluloseacetate sowie der Cellulosen um etwa 10—20% niedriger; doch wird in der Praxis nie mit solch sorgfältig fraktionierten, annähernd einheitlichen Produkten gearbeitet[2]).

[1]) H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).

[2]) Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32**, 27—45 (1936); G. V. Schulz u. H. J. Löhmann, J. prakt. Chem. **157**, 238 (1941).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Helsinki (Suomi, Finnland)

Zur Chemie der synthetischen Diterpene, I

Dimerisation der Fenchene mit Tonkatalysatoren: β-Difenchen

Von **N. J. Toivonen, V. Alfthan, L. H. Böök, M. I. Erich** und **E. K. Heino**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 25. April 1941)

Heute kennt man eine große Anzahl von Diterpenen, die zum Teil in der Natur vorkommen, zum Teil künstlich aus Terpenen oder Terpenderivaten durch Dimerisation oder auf anderem Wege dargestellt worden sind. Einige der natürlichen Diterpene sind krystallisiert, alle bisher durch Dimerisation der Terpene dargestellten dagegen nur flüssige Substanzen. Daß unsere Kenntnisse über die Konstitution und die Bildungsprozesse der künstlichen, „synthetischen" Diterpene noch sehr mangelhaft sind, ist wohl zum großen Teil auf die geringe Krystallisationsfähigkeit und die dadurch erschwerte Reindarstellung dieser Diterpene und ihrer Derivate zurückzuführen.

Im folgenden wird über ein Diterpen berichtet, das durch Behandlung der verschiedenen Fenchene u. a. mit aktivierten Tonkatalysatoren bei gewöhnlicher Temperatur entsteht. Unseres Wissens stellt es das erste krystallisierte und deshalb sicher einheitliche Diterpen dar, das durch Dimerisation der Terpene erhalten worden ist.

Schon früher hat O. Zeitschel[1]) ein Diterpen der Fenchenreihe erhalten, als er das Fenchol der d-Fenchonreihe (D, l-Fenchylalkohol)

[1]) O. Zeitschel, Bericht der Schimmel & Co. **1929**, 323; C. **1930**, I, 62.

mit Zinkchlorid und etwas Benzol bei 125° erwärmte. Das so gebildete „l-Difenchen" war flüssig, $Sdp._4$ 158°, $Sdp._{751}$ 321—325°, $d^0_{15} = 0{,}9488$, $n_D^{20} = 1{,}50762$, $\alpha_D = -5{,}15°$. — Andere Eigenschaften dieses Diterpens sind von Zeitschel nicht erwähnt worden.

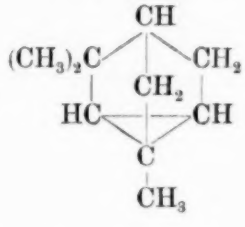
Ähnliche flüssige Difenchene haben wir während unserer Arbeiten an der Methylsanten-(ε-Fenchen-)bildung[1]) aus Fenchol mit vielen verschiedenen Katalysatoren erhalten, in besonders großer Menge durch Erhitzen des Fenchols mit Floridaerde oder Phosphorsäure. Ein durch Erhitzen des Fenchols mit Aluminiumphosphat gebildetes Difenchen wurde zusammen mit den Herren P. Haapala und J. E. Savolainen im Jahre 1930 untersucht. Die Hauptfraktion desselben siedete bei 173—176°/12 mm und hatte nach den Verbrennungsanalysen genau die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}$. Die physikalischen Eigenschaften stimmten mit denen des Difenchens von Zeitschel ziemlich gut überein.

Die durch längeres Erhitzen von Fenchol mit Floridaerde, Kaolin usw. gebildeten flüssigen Diterpene enthalten auch Kohlenwasserstoffe mit einem kleineren Gehalt an Wasserstoff; die Zusammensetzung der niedriger siedenden Teile entspricht dann der Formel $C_{20}H_{30}$. Hiermit steht wohl im Zusammenhang, daß die dabei entstehenden Monoterpene, besonders wenn sie bei Temperaturen über 200° mit den genannten Katalysatoren behandelt worden sind, auch Dihydroterpene, $C_{10}H_{18}$, enthalten. — Über diese Dinge wird jedoch erst später genauer berichtet.

Das β-Difenchen und seine Darstellung

Viel besser als aus Fenchol gelingt die Darstellung der Difenchene durch Behandlung der fertigen Fenchene bei gewöhnlicher Temperatur mit aktivierten Tonmineralien. Schon früher[2]) ist mitgeteilt worden, daß das Cyclofenchen (I) mit

I



[1]) Vgl. z. B. N. J. Toivonen u. E. Tikkanen, Suomen Kemistilehti **2**, 169 (1929); C. **1931**, II, 2150; N. J. Toivonen, Suomen Kemistilehti (A) **6**, 56 (1933); Suomen Kemistilehti (B) **9**, 15 (1936); C. **1936**, II, 3802.

[2]) N. J. Toivonen, Suomen Kemistilehti (B) **9**, 15 (1936); C. **1936**, II, 3802; Suomen Kemistilehti (A) **9**, 75 (1936); C. **1937**, I, 3968; Pohjoismainen (19. skandinaavinen) luonnontutkijain kokous Helsingissä elokuun 11—15 pnä 1936, toimintakertomus Helsinki 1936, S. 377. [Nordische (19. skandinavische) Naturforscherversammlung in Helsinki den 11.—15. August 1936, Verhandlungsbericht Helsinki 1936, S. 377.]

aktivierter Floridaerde bei Zimmertemperatur versetzt, schnell und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung polymerisiert wird. Etwas später[1]) bemerkten wir, daß, wenn man ein reines, optisch aktives Cyclofenchen einige Zeit mit aktiviertem Floridin oder finnischem Ton bei Zimmertemperatur schüttelt, neben einem flüssigen Dimerisierungsprodukt auch ein krystallines Diterpen gebildet wird. Dasselbe krystalline Diterpen wurde auf dieselbe Weise auch aus dem α-Fenchen (XXIII) erhalten. Bald erwies es sich, daß auch das δ-Fenchen (II) sowie das Gemisch aus den schwer zu trennenden β- und γ-Fenchenen (XIV bzw. XV) — alle optisch aktiv — dasselbe krystallisierte Diterpen auf die genannte Weise geben. Bei der nahen Verwandtschaft des β- und γ-Fenchens erscheint also die Schlußfolgerung als berechtigt, daß aus allen eigentlichen Fenchenen unter den geschilderten Bedingungen dasselbe krystallisierbare Diterpen gebildet wird. Auf Grund seiner Konstitution und Bildungsweise, die im folgenden klargelegt werden, wollen wir es als β-Difenchen bezeichnen.

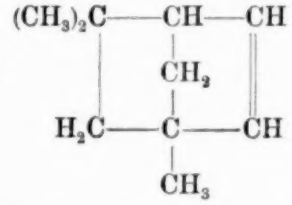
Die Dimerisation der Fenchene mit aktivierten Tonmineralien kann, wie in dem Versuchsteil näher beschrieben wird, sowohl ohne als auch unter Zusatz von indifferenten Lösungsmitteln (Petroläther, Benzol u. a.) ausgeführt werden. Im ersten Falle wird die Dimerisation durch das Krystallisieren des Reaktionsproduktes beendet. Im letzteren Falle wird der Dimerisationsprozeß mit Vorteil polarimetrisch verfolgt und rechtzeitig abgebrochen. Zuletzt wird der Katalysator von der gelösten Substanz abfiltriert, das Lösungsmittel und die restlichen Monofenchene mit Wasserdampf abgeblasen, die zurückgebliebene Substanz in Äther aufgenommen und das Dimerisationsprodukt durch Vakuumdestillation von den höher siedenden Polymerisationsprodukten getrennt. Das nach einigem Stehen krystallisierende optisch aktive β-Difenchen (Schmp. 83°) wird von dem flüssigen Teil abfiltriert und aus Äthylalkohol umkrystallisiert.

Die racemische Form des β-Difenchens (Schmp. 57°) haben wir durch Zusammenmischen gleicher Teile der aktiven Komponenten dargestellt. Durch direkte Dimerisation der racemi-

[1]) Suomen Kemistilehti (A) **10**, 49 (1937).

schen Fenchene ist seine Darstellung bzw. seine Isolierung von dem gebildeten flüssigen Gemisch noch nicht gelungen; über die vermutlichen Gründe dazu vgl. S. 85.

Um eine gute Ausbeute an krystallinem β-Difenchen zu erhalten, müssen die benutzten Fenchene von möglichst großer optischer Reinheit sein. Diese Bedingung erfüllen am besten die aus besonders gereinigtem Fenchol nach der Tschugaeffschen Xanthogenatmethode dargestellten α- und Cyclofenchen. Dagegen geben die nach der Kaliumbisulfatmethode dargestellten Fenchengemische viel niedrigere Ausbeuten, was wohl darauf beruht, daß diese Fenchene teilweise racemisiert sind. Aus diesen Gemischen kann man nach unserer Erfahrung auch kein optisch reines Isofenchol oder Isofenchon erhalten. Nach W. Qvist[1]) ist das aus optisch aktivem Fenchol mit Kaliumbisulfat dargestellte δ-Fenchen (II) inaktiv (weil es durch

II 

Kaliumpermanganatoxydation die racemische Isofenchosäure bildet). Dieser Kohlenwasserstoff ist also während der Darstellung mehr oder weniger völlig racemisiert worden.

Was den Verlauf der Racemisation in der Isofenchylreihe betrifft, kann man annehmen[2]), daß in dem d-Isofenchyl-ion (III)[3]) die positive Ladung (bzw. in den Isofenchylestern der Säurerest) unter Umständen seinen Platz mit einem Wasserstoffatom (H^--ion)[4]) der benachbarten Methylengruppe wechseln kann unter Bildung des d-Epiisofenchyl-ions (IV). Unter Wagner-umlagerung kann dieses Ion in l-Epiisofenchyl-ion (V) übergehen; das letztgenannte stellt das Spiegel-

---

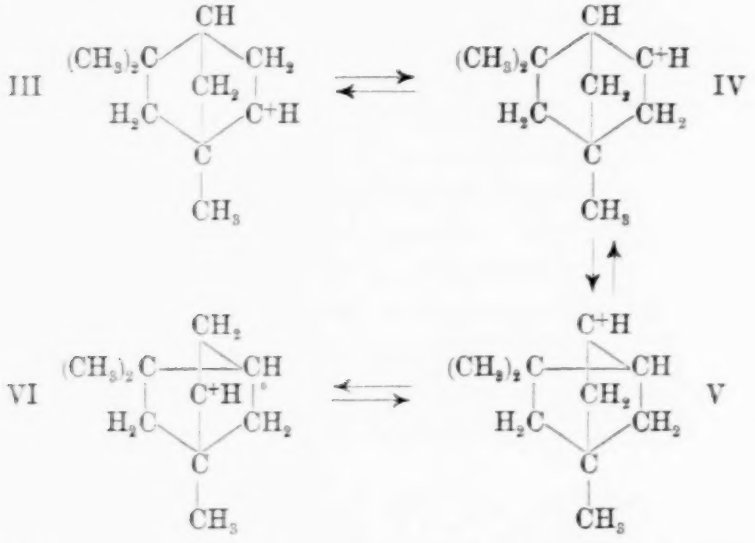
[1]) W. Qvist, Liebigs Ann. Chem. **417**, 282, 304 (1918).

[2]) Vgl. die Deutung des Racemisierungsmechanismus des Methylsantens (*s*-Fenchens) von N. J. Toivonen, Suomen Kemistilehti (A) **9**, 73 (1936); C. **1937**, I, 3967.

[3]) d und l bedeuten in dieser Abhandlung: der d(+)- bzw. l(−)-Fenchonreihe zugehörig. — Vgl. W. Hückel, J. prakt. Chem. [2] **157**, 225 (1941).

[4]) Vgl. W. Hückel, W. Tappe u. G. Legutke, Liebigs Ann. Chem. **543**, 199 (1940).

bild des vorigen Ions dar. Ebenso steht das aus ihm durch Wasserstoffwanderung entstehende l-Isofenchyl-ion (VI) im Spiegelbildverhältnis zu dem ursprünglichen d-Isofenchyl-ion (III), mit dem es also ein racemisches Gemisch bildet.



Der kürzeste Weg zur Racemisation des δ-Fenchens wäre also der folgende:

d-δ-Fenchen ⇄ d-Epiisofenchyl-ion (IV) ⇄ l-Epiisofenchyl-ion (V) ⇄ l-δ-Fenchen.

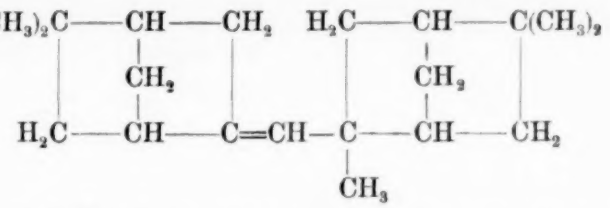
Auf Grund des Obenangeführten ist es erklärlich, daß von den verschiedenen Fenchenen gerade das δ-Fenchen, das zu den Isofenchyl- und Epiisofenchyl-ionen in nächster Beziehung steht, am leichtesten der Racemisation anheimfällt; die anderen Fenchene höchstens nur insofern, als ihre Bildung bzw. Isomerisation über das Isofenchyl-ion bzw. über δ-Fenchen erfolgt.

Die obige Deutung des Racemisationsvorgangs soll auch durch besondere Versuche geprüft werden.

Die Versuche zur Dimerisation der Fenchene sind auch mit anderen Katalysatoren als Tonmineralien angestellt worden. Einige von diesen (z. B. Bortrifluorid, Stannichlorid usw.) bewirken auch die Bildung des krystallinen β-Difenchens. Über diese Versuche soll aber erst später näher berichtet werden.

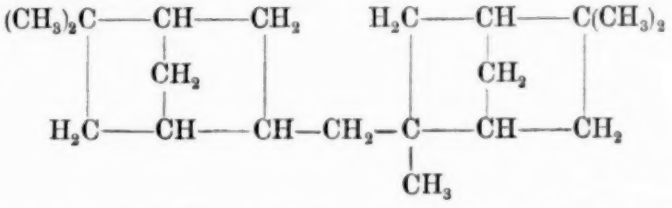
Eigenschaften und Konstitution des β-Difenchens

Der Übersichtlichkeit halber sei die durch die unten zu beschreibenden Untersuchungen bewiesene Formel VII des β-Difenchens schon an dieser Stelle angeführt:

VII 

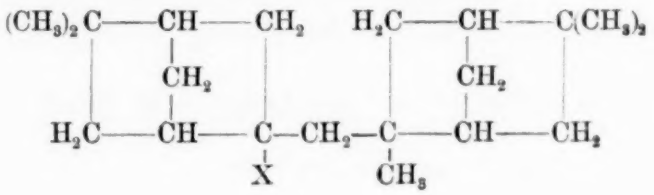
Daß das β-Difenchen eine, und zwar nur eine einzige Äthylenbindung enthält und demnach tetracyclisch gebaut sein muß, erhellt aus seinem Verhalten gegen Wasserstoff und Halogenwasserstoffe.

Bei katalytischer Hydrierung nimmt das β-Difenchen, allerdings nur schwierig, genau 1 Mol Wasserstoff auf. Das so gebildete Dihydro-β-difenchen (VIII), das, aus optisch aktivem

VIII 

β-Difenchen dargestellt, optisch aktiv erscheint, ist gegen Brom und Kaliumpermanganat beständig. Seine Molekularrefraktion stimmt genau mit der für einen gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{34}$ berechneten überein.

In kaltgesättigten Eisessiglösungen von Chlor- bzw. Bromwasserstoff bindet das β-Difenchen nur je 1 Mol Halogenwasserstoff, unter quantitativer Bildung der entsprechenden, gut krystallisierenden Monohydrohalogenide. Diese Verbindungen sind gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung durchaus beständig und reagieren mit Brom nur unter Bromwasserstoffentwicklung, also unter Substitution. — Durch Erhitzen dieser Halogenide mit alkoholischem Kali, mit Chinolin oder beim Hydrobromid an sich, wird das β-Difenchen ziemlich rein zurückgebildet. Danach zu schließen, sind die Hydrohalogenide ohne Umlagerung gebildet worden und besitzen wohl die folgende Konstitution:



IXa, X = Cl: β-Difenchenhydrochlorid

IXb, X = Br: β-Difenchenhydrobromid

Daß die Äthylenbindung in dem Molekül des β-Difenchens eine semicyclische ist, wurde durch die Bestimmung der Molekularrefraktion des β-Difenchens ermittelt. Die in Xylollösung bestimmte Molekularrefraktion erwies nämlich für $C_{20}H_{32}$ eine Exaltation $EM_D = + 0{,}99$ ($E\Sigma_D = + 0{,}36$). Diese Exaltation stimmt mit der bei semicyclisch ungesättigten Verbindungen gewöhnlich beobachteten Exaltation gut überein, zumal wenn man bedenkt, daß die Größe solcher Exaltation von dem Molekulargewicht der betreffenden Verbindung abhängig zu sein scheint[1].

Mit Brom reagiert das β-Difenchen nur unter Substitution, wie die unsymmetrisch substituierten Äthylenderivate im allgemeinen. Bisher wenigstens ist es nicht gelungen, ein beständiges Additionsprodukt davon herzustellen, obwohl wir auch genau nach der Vorschrift von P. Lipp[2] (Darstellung des as. Diphenyläthylendibromids) verfahren haben. Schon wenn ein kleiner Teil des berechneten 1 Mol Brom(lösung) zugetröpfelt ist, kann man die Bildung von Bromwasserstoff konstatieren. Bis zu 1 Mol wird Brom schnell verbraucht; am genauesten ist der Endpunkt in Eisessiglösung zu beobachten. Die monobromierte Verbindung $C_{20}H_{31}Br$, die nur allmählich krystallisiert, verbraucht weiteres Brom in Eisessig nur sehr langsam. In Chloroform verbraucht das β-Difenchen, etwas schneller als in Eisessig, auch ein zweites Mol Brom unter starker Bromwasserstoffentwicklung und Bildung einer gut krystallisierenden Dibromverbindung $C_{20}H_{30}Br_2$. Selbst diese Verbindung veranlaßt in Brom-Chloroformlösung eine langsame Bildung von Bromwasserstoff. — Sichere Formeln für das Brom-β-Difenchen und das Dibrom-β-Difenchen können noch nicht angegeben werden.

Das Verhalten des β-Difenchens gegen Benzopersäure schien zuerst dafür zu sprechen, daß in seinem Molekül 2 Doppelbindungen vorhanden seien. In Chloroformlösung bei 0° verbraucht das β-Difenchen äußerst schnell 1 Mol Benzopersäure (ganz wie das nach unseren bisher unveröffent-

[1] Vgl. F. Eisenlohr, „Spektrochemie organischer Verbindungen", Verlag Ferdinand Enke 1912, S. 146.

[2] P. Lipp, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 569 (1923).

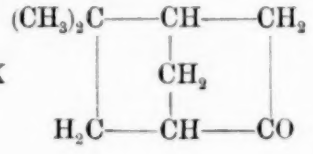
lichten Beobachtungen auch beim β-Fenchen der Fall ist, dann etwas langsamer mehr, bis zu etwa 1,6 Mol (in 25 Stunden). — Ähnliche Anomalien hat man jedoch bei vielen unsymmetrisch substituierten Äthylenderivaten festgestellt[1]).

Entscheidend für die Konstitution des β-Difenchens sind besonders seine unten beschriebenen Oxydationsprodukte.

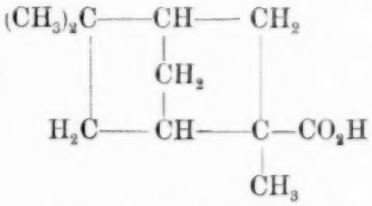
Sowohl durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer, alkalischer, wäßriger Acetonlösung — bei gewöhnlicher Temperatur wird das β-Difenchen von Kaliumpermanganat kaum angegriffen — als auch durch die Ozonolyse wurden aus dem β-Difenchen (der d-Fenchonreihe) neben anderen Produkten (vgl. S. 80) ein Keton $C_9H_{14}O$ und eine Säure $C_{11}H_{18}O_2$ gebildet. Bei der Kaliumpermanganatoxydation entstehen das Keton und die Säure in etwa gleichen molekularen Mengen. Bei der Ozonolyse wird das Keton in bedeutend geringerer Menge gebildet, was auf die gleichzeitige Bildung eines Lactons $C_9H_{14}O_2$ (vgl. S. 81) zurückzuführen ist. — Bei der Ozonspaltung entsteht die Säure $C_{11}H_{18}O_2$ wenigstens zum Teil über den entsprechenden Aldehyd (vgl. S. 98 u. 99).

Das Keton erwies sich als das β-Fenchocamphoron (X) (der d-Fenchonreihe).

X



XI



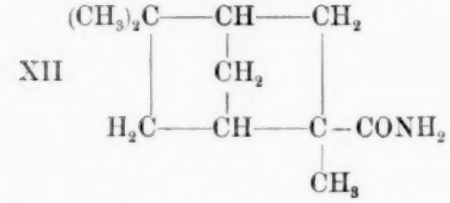
Dadurch ist die Struktur der einen, in der Formel VII links abgebildeten Hälfte des β-Difenchenmoleküls klargelegt worden.

Daß der Säure $C_{11}H_{18}O_2$, die als eine gesättigte Verbindung bicyclisch gebaut sein muß, die Konstitution XI der β-Fenchan-2-carbonsäure zukommt, wurde auf folgende Weise bewiesen.

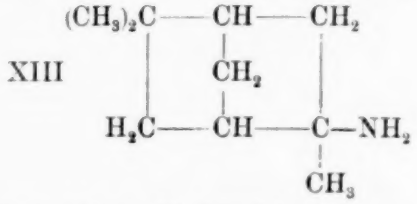
Die Säure wurde in ihr Chlorid überführt. Weil dieses sogar beim Erwärmen mit Brom unverändert bleibt, enthält

[1]) Vgl. z. B. H. Meerwein, J. prakt. Chem. [2] **113**, 9 (1926). — Die durch die Benzopersäureoxydation des β-Difenchens gebildeten Produkte sollen näher untersucht werden.

die Säure kein α-Wasserstoffatom. Das aus dem Chlorid dargestellte Säureamid (XII) wurde durch den Hofmannschen Abbau über das zuerst gebildete Harnstoffderivat (XXVIII, vgl. S. 104) in das Amin (XIII, Amino-2-β-fenchan) überführt.

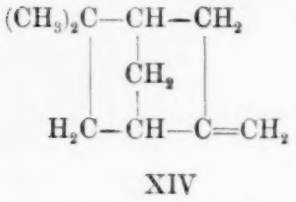


XII

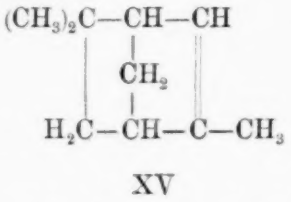


XIII

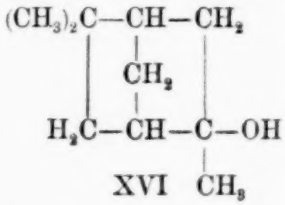
Durch Erhitzen des Amins in Form seines Hydrochlorids verlor es Ammoniumchlorid unter quantitativer Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes, das sich als ein Gemisch von β-Fenchen (XIV) und γ-Fenchen (XV) (der d-Fenchonreihe) erwies [1]). Durch Umsetzung des Amins mit salpetriger Säure entstand das β-Fenchenhydrat [2]) (XVI, vgl. S. 81 u. 100), das durch Trockendestillation ebenfalls ein Gemisch von β- und γ-Fenchen liefert (S. 101).



XIV



XV



XVI

Auf Grund dieser Befunde folgt für die Säure $C_{11}H_{18}O_2$ wirklich die Konstitution XI der β-Fenchan-2-carbonsäure, vorausgesetzt, daß unter den zu β-Fenchen bzw. β-Fenchenhydrat führenden Reaktionen keine Isomerisation des Kohlenstoffringsystems eingetreten ist.

Beim Hofmannschen Abbau ist eine solche nach den bisherigen Erfahrungen an isomerisationsfähigen Verbindungen [3])

---

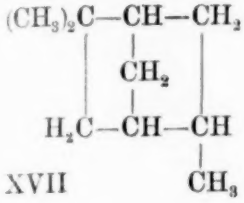
[1]) Als erster hat O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **369**, 82 (1909), bemerkt, das Amine mit tertiärer Stellung der Aminogruppe, beim Erhitzen ihrer Hydrochloride, Ammoniumchlorid unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen abspalten.

[2]) Früher auf anderem Wege (vgl. S. 100) in racemischer Form von G. Komppa u. S. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. **503**, 130 (1933) dargestellt.

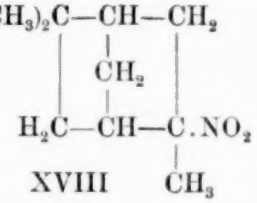
[3]) Vgl. die Literatur z. B. bei W. Hückel, „Theoretische Grundlagen der organischen Chemie", Band I, 3. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1940, S. 390.

nicht zu befürchten. Daß sie auch bei der Bildung des β-Fenchenhydrats bzw. des β-Fenchens nicht eingetreten ist, wurde durch die folgenden Versuche bestätigt.

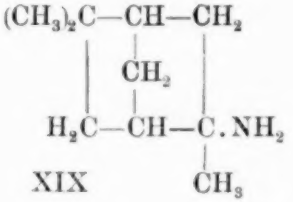
Das durch Hydrierung des reinen (nur ein wenig γ-Fenchen enthaltenden) β-Fenchens der d-Fenchonreihe erhaltene β-Fenchan (XVII) wurde durch Erhitzen mit verd. Salpeter-



XVII



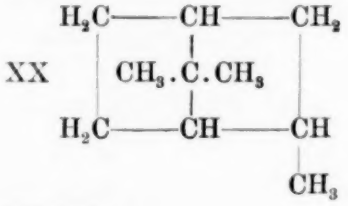
XVIII



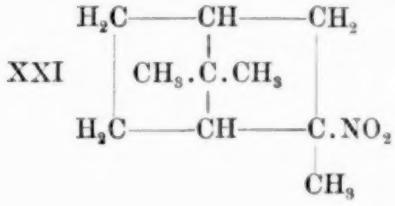
XIX

säure nitriert[1]) und das gereinigte Nitro-2-β-fenchan (XVIII) zu dem Amino-2-β-fenchan (XIX) reduziert. Dieses Amin erwies sich als identisch mit dem aus der Säure $C_{11}H_{18}O_2$ gewonnenen Amin (XIII), was durch Vergleichung der krystallisierten Benzoylderivate beider Amine miteinander festgestellt wurde. — Glücklicherweise sind die beiden Amine, oder wenigstens ihre durch Umkrystallisation gereinigten Benzoylverbindungen auch sterisch, in bezug auf die Endo- bzw. Exolage der Aminogruppe einander gleich.

Jetzt wurde noch das aus α-Fenchen dargestellte α-Fenchan (XX) nitriert und das erhaltene tertiäre Nitro-2-α-fenchan (XXI) zu Amino-2-α-fenchan (XXII) reduziert. Dieses Amin und ebenso die entsprechende Nitroverbindung

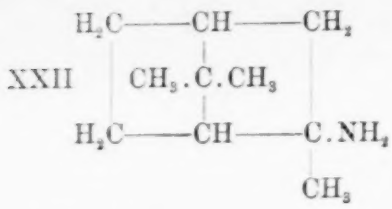


XX

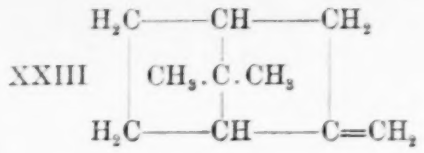


XXI

[1]) Die Nitrierung der Fenchane ist zuerst von S. Nametkin, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 1590 (1915); C. **1916**, II, 253; Liebigs Ann. Chem. **440**, 60 (1924), ausgeführt worden. Leider ist das von ihm angewandte α-Fenchan, wie schon G. Komppa u. S. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. **508**, 207 (1934) bemerken, ein Gemisch von verschiedenen Fenchanen gewesen. Es ist deshalb natürlich, daß die von ihm angegebenen Eigenschaften der Nitro-, Amino-, Benzoylamino- u. a. Verbindungen nicht mit denen der von uns aus reinem β- bzw. α-Fenchan dargestellten Verbindungen übereinstimmen (vgl. den Versuchsteil).



XXII



XXIII

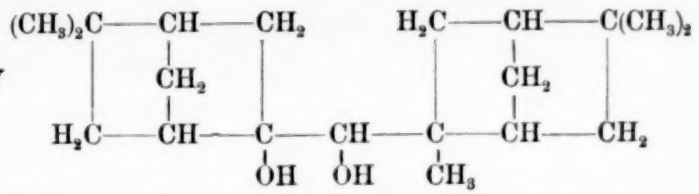
sind, zum Unterschied von den entsprechenden Verbindungen der β-Fenchanreihe, krystallisiert und das krystalline Benzoylderivat des Amino-α-fenchans von dem des Amins XIII ganz verschieden. Beim Erhitzen des Amino-α-fenchanhydrochlorids bildet sich in der Hauptsache das α-Fenchen (XXIII) ohne wesentliche Isomerisierung zu anderen Fenchenen.

Für die Säure $C_{11}H_{18}O_2$ (S. 77) erscheint also die Konstitution XI der β-Fenchan-2-carbonsäure völlig gesichert. Damit ist auch die Struktur der anderen (in der Formel VII rechts abgebildeten) Hälfte des β-Difenchenmoleküls klargelegt worden, was die Konstitution des β-Difenchens (Formel VII) endgültig beweist. Auch die stereochemische Konfiguration des β-Difenchens ist, auf Grund der Bildung des β-Fenchenhydrats (XVI) (vgl. S. 78 und 81) insoweit klargelegt worden, als die einsame Methylgruppe im β-Difenchen sterisch dieselbe (Endo- bzw. Exo-)Lage besitzt, wie im β-Fenchenhydrat und wohl auch im β-Fenchenhydrochlorid.

Wie aus der Formel VII ersichtlich, ist das β-Difenchen oder ω-β-Fenchenyl-2-β-fenchan also aus zwei Molekülen β-Fenchen gebildet worden. Der Bildungsprozeß desselben soll weiter unten (S. 83) etwas näher besprochen werden.

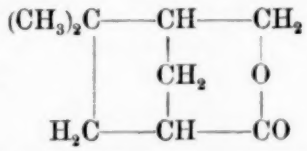
Von solchen Oxydationsprodukten des β-Difenchens, deren Konstitution noch nicht endgültig festgestellt worden ist oder deren Bildung für die Konstitution des β-Difenchens nicht unbedingt beweisend ist, mögen hier die folgenden erwähnt zu werden.

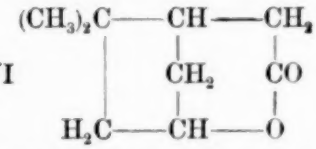
Bei der Oxydation des β-Difenchens mit Kaliumpermanganat entsteht in sehr reichlicher Menge eine in alkalischer Lösung sehr schwer weiter oxydierbare neutrale Verbindung, die die Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O_2$ (kaum $C_{20}H_{32}O_2$) besitzt und vermutlich das Dioxydihydro-β-difenchen (XXIV) darstellt.

XXIV 

Die wirkliche Konstitution dieser Verbindung soll der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Über einige Oxydations- und Zersetzungsprodukte der Verbindung vgl. den Versuchsteil.

Bei der Ozonisation des β-Difenchens entsteht eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O_2$, die wohl das (δ-)Lacton der 3-Oxymethyl-4,4-dimethylcyclopentancarbonsäure (XXV) oder der 3-Oxy-5,5-dimethylcyclopentylessigsäure (XXVI) ist. Ihre Bildung entspricht der

XXV 

XXVI 

Bildung des δ-Oxycamphenilonsäurelactons bei der Ozonisation von Camphen[1]). Dieselbe Verbindung wurde auch durch Oxydation des β-Fenchocamphorons (X) mit Caros Reagens[2]) dargestellt. Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Rast zeigt das Lacton sehr hohe, von der Konzentration stark abhängende Werte, was an die Neigung des δ-Valerolactons[3]), polymere Modifikationen zu bilden, erinnert. — Die Untersuchungen über dieses Lacton werden fortgesetzt.

Unerwarteterweise wird auch das β-Fenchenhydrat (XVI) bei der Ozonolyse des β-Difenchens gebildet. Ob es seine Bildung einer oxydativen oder hydrolytischen Spaltung der betreffenden C–C-Bindung verdankt, ist noch nicht aufgeklärt.

Das Nebenprodukt der Fenchendimerisation

Wie schon oben erwähnt, bleibt ein Teil des aus den verschiedenen Fenchenen gebildeten Dimerisationsproduktes

[1]) C. Harries u. J. Palmén, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1432 (1910).

[2]) Nach A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 3628 (1899).

[3]) Vgl. Fr. Fichter u. A. Beisswenger, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 1200 (1903).

immer flüssig. Neben dem krystallinen β-Difenchen muß also wenigstens ein anderes Diterpen aus den Fenchenen entstehen. Bisher ist es nicht gelungen, dieses „Nebendifenchen" von dem in ihm gelösten Teil[1]) des β-Difenchens zu befreien. Um sich eine Auffassung über seine Konstitution bilden zu können, ist es notwendig gewesen, nur die Eigenschaften des genannten Gemisches zu studieren. Auf die eingehende Beschreibung dieser Eigenschaften und der daraus zu ziehenden Schlußfolgerungen sei diesmal verzichtet, weil die Konstitution des Nebendifenchens noch nicht völlig aufgeklärt worden ist. Hier sei nur erwähnt, daß auch dieses Difenchen auf Grund seines chemischen und optischen Verhaltens (vgl. den Versuchsteil) nur eine einzige Doppelbindung enthält und also tetracyclisch gebaut ist. Im allgemeinen sind die Eigenschaften des „Nebendifenchens", abgesehen von dem viel niedrigeren Drehungsvermögen, denen des krystallinen β-Difenchens sehr ähnlich.

Isomerisation des β-Difenchens

Zu den interessantesten Eigenschaften des krystallinen β-Difenchens gehört, daß es durch Einwirkung derselben Katalysatoren, die seine Entstehung aus Fenchenen bewirken, auch leicht isomerisiert wird. Wenn man die Isomerisation in einem geeigneten Lösungsmittel polarimetrisch verfolgt, beobachtet man, daß sie zuerst schnell vor sich geht — Herabsinken der spezifischen Drehung von + 66,3° bis zu + 35 bis 40° —, dann aber, trotz Zufügung neuer Katalysatormengen, nur sehr langsam weiter schreitet. Aus dem so gebildeten, i. V. destillierten Gemisch krystallisieren allmählich etwa 20% unveränderten β-Difenchens, dessen Isomerisation also zu einem gewissen Gleichgewicht führt.

Das von den Krystallen befreite, flüssig bleibende Difenchengemisch hat nun ganz dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie das obengenannte, durch Dimerisation der Fenchene erhaltene flüssige Difenchengemisch. Alles spricht

[1]) Auf Grund der Menge des aus dem flüssigen Gemisch erhältlichen krystallinen β-Difenchenhydrochlorids (vgl. S. 112) enthalten die verschiedenen Präparate 50—65% krystallines β-Difenchen.

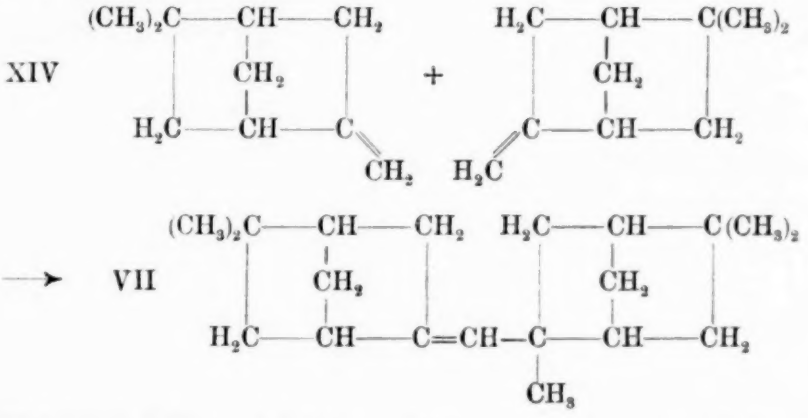
dafür, daß das durch Isomerisation des β-Difenchens erhaltene „Isodifenchen" identisch mit dem obengenannten „Nebendifenchen" ist, es sei denn, daß das „Nebendifenchen" sich erst durch Isomerisation des β-Difenchens in der Dimerisationslösung bildet, oder daß es, gleichzeitig mit dem β-Difenchen entstanden, als Gleichgewichtspartner der Isomerisation des β-Difenchens entgegenwirkt. — Die Untersuchungen über die Konstitution dieser isomeren Difenchene werden fortgesetzt.

Über die von Tonkatalysatoren bewirkten Reaktionen in der Fenchenreihe

Nach dem Obenangeführten erfolgen bei der Einwirkung von aktivierten Tonmineralien auf die Fenchene in der Hauptsache folgende Reaktionen:

1. Die Fenchene werden zum β-Fenchen (XIV) isomerisiert.

2. Das β-Fenchen wird zum größten Teil zum β-Difenchen (VII) dimerisiert:



Als Nebenprodukt entsteht wenigstens ein isomeres Diterpen. Höhere Polymere werden nur in sehr geringer Menge gebildet.

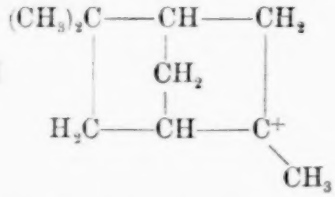
3. Das β-Difenchen wird zum Teil, bis zur Erreichung eines Gleichgewichtes, isomerisiert. Das gebildete Isomere ist noch tetracyclisch gebaut und wahrscheinlich mit dem obengenannten Nebenprodukt identisch.

4. Bei höherer Temperatur, etwa bei der Siedehitze der Fenchene, erfolgt neben der Isomerisation der Fenchene zum β-Fenchen und Polymerisation des letzteren, in reichlichem Grade auch die Isomerisation der Fenchene zu Methylsantenen,

die nur schwer polymerisierbar sind und deshalb als solche in Dampfform aus dem Reaktionsgefäß entweichen[1]).

Die Isomerisation der verschiedenen Fenchene zum β-Fenchen während des Dimerisationsprozesses kann man auch direkt nachweisen. Wenn man nämlich aus dem Reaktionsgemisch, während die Dimerisation gerade im Gange ist, das Monoterpen im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert, enthält das Destillat neben dem ursprünglichen Terpen auch reichlich β-Fenchen. Diese Versuche sollen erst etwas später, im Zusammenhang mit der Beschreibung der Wirkung auch anderer Katalysatoren (vgl. S. 74) als der Tonmineralien auf die Fenchene näher beschrieben werden. Dabei soll auch die eventuelle Bedeutung des vorübergehend gebildeten freien β-Fenchens und der bei der Isomerisation voraussichtlich gebildeten β-(γ-)Fenchenyl-ionen (XXVII) für den Verlauf der

XXVII



eigentlichen Dimerisation in Erwägung gezogen werden. Hier sei nur bemerkt, daß die Dimerisation sterisch, bezüglich der Endo- bzw. Exolage des dabei gebildeten Methyls in derselben Weise wie die Addition z. B. von Chlorwasserstoff an β-Fenchen verläuft (vgl. S. 100). Dies unter der Voraussetzung, daß die Bildung des β-Fenchenhydrats (XVI) sowohl aus β-Fenchenhydrochlorid wie aus Amino-β-fenchan (XIII) ohne eine Exo-endo-umlagerung erfolgt.

Daß die komplizierte Einwirkung der Tonkatalysatoren auf die Fenchene bei gewöhnlicher Temperatur gerade zur Dimerisation des β-Fenchens führt, ist in Anbetracht des Obenangeführten etwa wie folgt zu verstehen. In Gegenwart eines wirksamen Umwandlungs-(Isomerisations- und Polymerisations-)katalysators sind alle Fenchene sehr labile Gebilde. Gegen Isomerisation ist von ihnen das β-(γ-)Fenchenpaar

[1]) N. J. Toivonen, Suomen Kemistilehti (B) 9, 15 (1936); C. 1936, II, 3802; Suomen Kemistilehti (A) 9, 75 (1936); C. 1937, I, 3968.

(XIV und XV) am beständigsten, weswegen die anderen Fenchene sich hauptsächlich zu ihm isomerisieren. Dagegen wird das β-Fenchen am leichtesten dimerisiert, wodurch sein Anteil im Gleichgewichtssystem fortdauernd vermindert wird. Seine Neigung zur Dimerisation ist offenbar auf seine Natur als ein unsymmetrisch disubstituiertes Äthylenderivat[1]) zurückzuführen. Bei dem α-Fenchen (XXIII), das in dieser Hinsicht ähnlich gebaut ist, wird die Fähigkeit zur Dimerisation wie auch zu anderen Anlagerungsreaktionen wohl durch die abschirmende Wirkung des der Äthylenbindung cis-ständigen Brücken-Methyls gedämpft, weshalb es eher, gleich den anderen Fenchenen, zum β-Fenchen isomerisiert wird.

Offenbar ist es auf die obengenannten Eigenschaften des β-Fenchens zurückzuführen, daß die Fenchene bei vielen Reaktionen, oft schon bei ihrer Darstellung[2]), leichter polymerisiert werden, als z. B. die entsprechenden Verbindungen der Campherreihe — wohl infolge der abschirmenden Wirkung der gem-Dimethylgruppe des Camphens[3]) — sowie der Santen- und Methylsantenreihe.

Dimerisation der racemischen Fenchene

Es verdient noch Aufmerksamkeit, daß es nicht gelungen ist, das racemische β-Difenchen durch Dimerisation der racemischen Fenchene in krystallinem Zustande zu erhalten, ob-

[1]) Über die Polymerisationsfähigkeit solcher Verbindungen vgl. z. B. S. W. Lebedew u. E. P. Filonenko, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 163 (1925); E. Bergmann u. H. Weiss, Liebigs Ann. Chem. **480**, 49 (1930); O. Schmitz-Dumont, K. Thömke u. H. Diebold, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 175 (1937); E. Bergmann, Trans. Faraday Soc. **35**, 1025 (1939). — Dem Schema

$$H_2C{=}\overset{\diagdown}{C} + H_2C{=}\overset{\diagdown}{C} \rightarrow H_3C{-}\overset{\diagdown}{C}{-}HC{=}\overset{\diagdown}{C},$$

nach welchem die durch Katalysatoren bewirkte Dimerisation dieser Verbindungen meistens erfolgt, fügt sich auch die Dimerisation des δ-Fenchens zum β-Difenchen.

[2]) Vgl. N. J. Toivonen, Suomen Kemistilehti (A) **9**, 76 (1936); C. **1937**, I, 3968.

[3]) Über die Dimerisation des Camphens mit japanischer saurer Erde zu einem flüssigen „Dicamphen" vgl. T. Kuwata, J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **36**, 256 B (1933); C. **1933**, II, 869.

wohl auch dieses Difenchen, durch Zusammenmischen gleicher Teile von (+)- und (−)-β-Difenchen hergestellt, krystallin ist. Hinzu kommt, daß aus dem flüssigen Dimerisierungsprodukt der racemischen Fenchene das krystalline Hydrochlorid nur in kleiner Menge (etwa 25% d. Th.) zu erhalten ist, während es sich aus dem krystallinen d,l-β-Difenchen in nahezu quantitativer Ausbeute bildet. Alles dies spricht dafür, daß bei der Dimerisation der racemischen Fenchene auch Mischdimerisation zwischen den (+)- und (−)-Formen des β-Fenchens stattfindet. Wenn man die ersteren mit d, die letzteren mit l bezeichnet, würden hierbei also außer den Dimeren „d—d" und „l—l" auch die Mischdimeren „d—l" und „l—d" (nebst den bei der Dimerisation immer gebildeten Isodifenchenen) entstehen. Es ist begreiflich, daß man aus solchem Gemisch kein krystallines Difenchen und nur wenig von krystallinem r-β-Difenchenhydrochlorid isolieren kann.

Schon aus der Möglichkeit einer solchen Mischpolymerisation optischer Antipoden folgt, daß man zur Darstellung möglichst einheitlicher Polymeren von Terpenen und anderen optisch-aktiven Verbindungen womöglich keine racemische, sondern nur optisch-aktive Formen in größter optischer Reinheit verwenden sollte. Allerdings können diese einstweilen durch die polymerisierenden Agenzien auch racemisiert werden.

Die hier geschilderte Untersuchung zeigt für ihren Teil, wie viele Umstände zu berücksichtigen sind, wenn man in die Chemie der synthetischen Diterpene eindringen und die Konstitution sowie die Bildungsweise dieser Verbindungen ergründen will. Polymerisation und Isomerisation (unter Umständen auch Racemisation) sind ja miteinander konkurrierende und im Grunde genommen sehr ähnliche Reaktionen, die oft durch gleiche Faktoren, u. a. durch dieselben Katalysatoren hervorgerufen werden. Bei Dimerisationsversuchen werden wohl die meisten Terpene zuerst isomerisiert, und erst die gegen Isomerisation genügend beständigen oder sonst besonders zur Polymerisation geneigten Formen werden dimerisiert. Aber auch die gebildeten Diterpene können dann mehr oder weniger vollständig isomerisiert werden. Nach allem zu schließen sind die meisten der bisher durch oft sehr kräftige Mittel her-

gestellten und nur in flüssigem Zustande bekannten künstlichen Diterpene schwer entwirrbare Gemische von verschiedenen Isomeren.

Für die Chemie der synthetischen Diterpene ist natürlich die Kenntnis der primären Dimerisationsprodukte von größter Wichtigkeit. Um diese in möglichst reinem Zustande erfassen zu können, empfiehlt es sich, auf Grund des Obenangeführten optisch-aktive Terpene von größter optischer Reinheit zu benutzen, die Dimerisation bzw. die ihr vorangehende Isomerisation unter möglichst milden Bedingungen auszuführen, ihr Fortschreiten auf eine oder andere Weise zu verfolgen und die Dimerisation rechtzeitig, vor dem Überhandnehmen der Diterpenisomerisation abzubrechen. Hierbei hat man u. a. von der sachgemäßen Anwendung der Tonkatalysatoren eine gute Hilfe zu erwarten.

Versuchsteil

Ausgangsmaterial

Zur Darstellung des β-Difenchens wurden meistens α- und Cyclofenchen entweder an sich oder gemischt miteinander benutzt. Sie wurden gewöhnlich aus dem Fenchol der d-Fenchonreihe [D,l-Fenchol[1])], für einige Versuche auch aus dem Fenchol der l- oder d,l-Fenchonreihe nach der Tschugaeffschen Xanthogenatmethode dargestellt[2]). Das δ-Fenchen wurde auf dieselbe Weise aus optisch-aktivem Isofenchol[3]), das Gemisch von β- und γ-Fenchen aus dem letztgenannten Alkohol über Isofenchylchlorid[4]) bereitet.

---

[1]) Die Reinigung des Fenchols geschah durch mehrmaliges Umkrystallisieren seiner mit Phosphorsäure gebildeten Molekülverbindung; vgl. J. W. Blagden u. W. E. Huggett, J. chem. Soc. (London) **1934**, 317. — Das nach Zersetzung dieser Verbindung mit Wasser und Alkalien erhaltene α-Fenchol ist auch optisch sehr rein.

[2]) Nach L. Tschugaeff, Chemiker-Ztg. **24**, 542 (1900) u. W. Qvist, Liebigs Ann. Chem. **417**, 305 (1918). — Von Schwefelverbindungen wurden die Fenchene nach F. C. Whitmore u. C. T. Simpson, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3811 (1933), durch Behandeln mit starker Kalilauge und darauf mit Sublimatlösung befreit.

[3]) W. Qvist, a. a. O. S. 318, vgl. S. S. Nametkin u. A. K. Rushenzewa, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**, 451 (1916); C. **1923**, I, 1501.

[4]) W. Qvist, a. a. O. S. 313.

Die Aktivierung der Floridaerde sowie des finnischen Tons geschah durch ein 2-stündiges Erhitzen derselben auf etwa 300° [1]).

Darstellung und Eigenschaften des β-Difenchens

I. Darstellung ohne Lösungsmittel. 20 g sehr reines Cyclofenchen ($[\alpha]_D^{20} = +1{,}00^0$) wurden mit 2 g aktivierter Floridaerde in einem verschlossenen Gefäß geschüttelt und dabei so lange unter fließendem Wasser gekühlt, bis das Gemisch sich nicht mehr erwärmte. Nach Zusatz von weiteren 2 g des Katalysators wurde mit dem Schütteln auf der Maschine fortgesetzt, bis das Gemisch nach etwa 30 Minuten erstarrte. Nach mehrstündigem Stehen wurde Äther zugesetzt, das Floridin abfiltriert, der Äther abdestilliert und das Monoterpen mit Wasserdampf abgeblasen. Die zurückgebliebene Substanz wurde in Ätherlösung mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther, zuletzt i. V., abdestilliert. Der Rückstand wog 19,7 g und erstarrte in wenigen Stunden zu einem Krystallbrei. Die Krystalle (17,6 g) wurden von dem flüssig bleibenden Difenchengemisch scharf abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, 13,0 g = 65% d. Th.

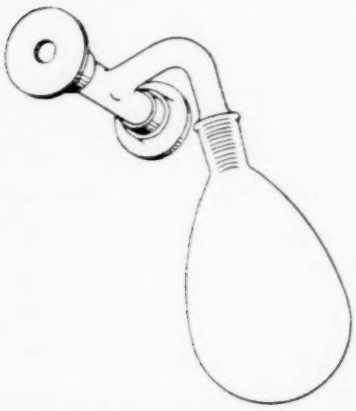


Abb. 1. Apparat zur polarimetrischen Verfolgung von Reaktionen

II. In Lösung. — Zur näheren Verfolgung der Dimerisation wurde der oben abgebildete Apparat benutzt. Er besteht aus einem Polarimeterrohr, das mit einem seitlichen, rechtwinklig gebogenen Schliffrohr versehen ist. Durch das letztere kann das Polarimeterrohr mit beliebigen Glasgefäßen verbunden werden. In diesen Gefäßen kann man verschiedene Reaktionen optisch-aktiver Substanzen, auch unter Schütteln mit festen Katalysatoren o. dgl. ausführen; durch Absetzenlassen des Katalysators und vorsichtiges Eingießen der klaren

[1]) Nach S. W. Lebedew u. E. P. Filonenko, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 164 (1925).

Flüssigkeit in das Polarimeterrohr kann die Veränderung des Drehungsvermögens von Zeit zu Zeit bequem bestimmt werden. Nach unserer Erfahrung bietet der Apparat Vorteile auch in dem Falle, daß man das Polarimeterrohr nach einigen Ablesungen reinigen und das Schütteln in dem mit einem Stopfen verschlossenen Gefäß fortsetzen muß. Die Veränderung der Konzentration der Lösung durch Abdunsten des Lösungsmittels ist auch in diesem Falle sehr gering.

100 g Cyclofenchen ($[\alpha]_D^{20} = +0{,}96°$) wurden bei 20° in Benzol (das einige Zeit mit aktiviertem Floridin gekocht und dann über Natrium destilliert worden war) zu 200 ccm gelöst. In dem oben beschriebenen Apparat wurde die Drehung der Lösung zuerst vor dem Zusatz des Katalysators bestimmt (Zeit = 0). Nach Zusatz von 5 g des Katalysators wurde mit dem Schütteln begonnen. In der Tab. 1 sind einige von den zu verschiedenen Zeitpunkten beobachteten spezifischen Drehungen der gelösten Substanz sowie die jeweilig zugefügten Mengen des Katalysators angeführt.

Tabelle 1

Zeit	0	1h	3h 15′	4h 30′	5h 30′	6h 30′	7h 30′	9h 30′
$[\alpha]_D^{ca.\,20}$	+0,5	+10,6	+56,0	+60,2	+56,9	+56,2	+55,4	+51,8°
Katalysator-zusatz	5 g	5 g	—	—	—	5 g	—	—

Am letztgenannten Zeitpunkt wurde die Operation abgebrochen, der Katalysator abfiltriert und das Diterpen ganz wie im Versuch I isoliert. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers i. V. wog 96,7 g; der krystallisierte Anteil desselben 70,9 g, aus Alkohol umkrystallisiert 54,5 g.

Die Zunahme des Drehungswertes rührt her sowohl von der (auf S. 84 erwähnten) Bildung des β-Fenchens ($[\alpha]_D$ = ca. +60°) als des β-Difenchens ($[\alpha]_D$ = ca. +66°), die spätere Abnahme desselben von der Isomerisation des β-Difenchens (vgl. S. 82). Die bei der Reaktion erreichte maximale Drehung wechselt etwas bei verschiedenen Versuchen, desgleichen die Ausbeute an krystallinem β-Difenchen. Wenn man die Operation sofort nach Erreichen der maximalen Drehung abbricht, bleibt ein Teil des Fenchens in monomerem Zustande, hauptsächlich als β-Fenchen übrig. Ganz zum Verschwinden scheint das Monofenchen nur durch eine sehr lange fortgesetzte Behandlung mit Floridaerde bei

weit vorgeschrittener Isomerisation des β-Difenchens gebracht werden zu können.

Höhere Polymere, die man durch Vakuumdestillation von dem Dimerisierungsprodukt trennen kann, werden nur in kleiner Menge, etwa 5 % d. Th. gebildet.

Die aus Fenchol mit Kaliumbisulfat hergestellten Fenchengemische geben bedeutend kleinere Ausbeuten an krystallinem β-Difenchen als die nach der Xanthogenatmethode dargesteliten α- und Cyclofenchen. — Die Versuche mit δ- sowie mit β- und γ-Fenchen, bei denen die Entstehung des krystallinen β-Difenchens neben dem flüssigen Difenchengemisch konstatiert wurde, sind vorläufig nur mit ziemlich kleinen Mengen ausgeführt worden.

Das d-β-Difenchen krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, Schmp. 83°, $Sdp._{10}$ 171°, $Sdp._{760}$ 327° [1].

6,210 mg Subst.: 20,075 mg CO_2, 6,445 mg H_2O. — 0,4038 g Subst. in 17,59 g Benzol: $\Delta = 0{,}42°$.

$C_{20}H_{32}$ (272,26)	Ber. C 88,15	H 11,85	Mol.-Gew. 272,26
	Gef. „ 88,15	„ 11,61	„ 278,9

1,8572 g in Chloroform zu 25 ccm gelöst (c = 7,43), α_D im 1-dm-Rohr = + 4,95°, $[\alpha]_D^{22,2}$ = + 66,6°.

$[\alpha]_D^{20}$: in Benzol (c = 14,29) = + 67,7°; in Toluol (c = 8,55) = + 66,6°; in Petroläther (c = 8,54) = + 60,3°.

Die Molekularrefraktion wurde in einer Lösung von 5,5130 g β-Difenchen und 16,3280 g Xylol bestimmt.

Xylol: $d_4^{20} = 0{,}8586$, $n_D^{19,6} = 1{,}49474$.

Lösung: $d_4^{20} = 0{,}8774$, $n_D^{18,6} = 1{,}49801$.

$C_{20}H_{32}$ Ber. M_D = 85,29 Gef. M_D = 86,28, EM_D = + 0,99, $E\Sigma_D$ = + 0,36.

Die (allerdings nur annäherungsweise bestimmte) Löslichkeit des d-β-Difenchens in einigen Lösungsmitteln beträgt (Gramm in 100 ccm): Eisessig (0,6), Alkohol (0,8), Aceton (1,7), Petroläther (40), Benzol (55).

Zur Darstellung des β-Difenchens der l-Fenchonreihe wurden 42,2 g eines Gemisches von Cyclo- und α-Fenchen [aus l(+)-Fenchol] in Toluol zu 100 ccm gelöst. Der Gang der Dimerisation geht aus der Tab. 2 hervor.

---

[1] Die in dieser Abhandlung angegebenen Schmelzpunkte sind im Rothschen Apparat, die Siedepunkte mit abgekürzten Thermometern (nach Anschütz) bestimmt worden.

Tabelle 2

Zeit	0	30′	1h30′	3h30′	4h30′	5h45′	6h30′	7h15′
$[\alpha]_D^{ca.\ 20}$	+15,1	+13,1	−5,7	−21,6	−39,1	−54,1	−55,6	−55,3°
Katalysator-zusatz	5 g	5 g	—	3 g	2 g	1 g	1 g	—

Das gebildete l-β-Difenchen wurde wie oben gereinigt und i. V. destilliert. $Sdp._{8,5}$ 167—169°, 32,5 g; Rückstand, höhere Polymere, 3 g. Aus dem Destillat krystallisierten nach einiger Zeit 18,2 g l-β-Difenchen. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz auch dieses Difenchen bei 83°.

5,627 mg Subst.: 18,215 mg CO_2, 5,900 mg H_2O.

$C_{20}H_{32}$ (272,26) Ber. C 88,15 H 11,85 Gef. C 88,29 H 11,74

1,8561 g in Chloroform zu 25 ccm gelöst ($c = 7{,}42$), α_D im 1-dm-Rohr = − 4,92°, $[\alpha]_D^{22,2} = -66{,}3°$.

Rac. β-Difenchen wurde durch Vermischen gleicher Teile der optischen Antipoden hergestellt. Dieses Gemisch schmolz bei 56—57°. Aus Alkohol krystallisiert das Racemat in feinen Prismen, Schmp. 57°.

Die Löslichkeit des d,l-β-Difenchens in verschiedenen Lösungsmitteln ist etwas größer als die der optisch-aktiven Formen.

Durch Dimerisation der aus rac. Fenchol mit Hilfe der Xanthogenatmethode dargestellten Gemische von rac. α- und Cyclofenchen wurden immer nur flüssige Difenchengemische erhalten, die auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnten. Ein solches Gemisch hatte die Eigenschaften:

$d_4^{20} = 0{,}9442$, $n_D^{18,6} = 1{,}5091$ ($n_D^{20} = 1{,}5084$), $M_D = 86{,}02$, $EM_D = + 0{,}73$, $E\Sigma_D = + 0{,}27$.

β-Difenchenhydrochlorid (IXa)

7,42 g d-β-Difenchen wurden bei etwa −5° mit 150 ccm Eisessig, der bei derselben Temperatur mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt war, versetzt, wobei das Difenchen sofort gelöst wurde. Nach 2 Stunden begann das Hydrochlorid sich in schönen Blättchen abzuscheiden. Nach 24 Stunden wurden die Krystalle abfiltriert und zuerst mit Eisessig, dann mit

Wasser gewaschen. Trockengewicht 5,2 g, Schmp. 79°. — Beim Verdünnen mit Wasser wurden aus der Mutterlauge noch weitere 3,2 g mit etwas niedrigerem Schmelzpunkt gewonnen (ber. 8,41 g).

Durch Umkrystallisieren (aus Aceton) wurde der obengenannte Schmp. 79° nicht erhöht.

6,250 mg Subst: 17,835 mg CO_2, 6,060 mg H_2O. — 0,2548, 0,2287 g Subst.: 0,1170, 0,1050 g AgCl.

$C_{20}H_{33}Cl$ (308,72)	Ber. C 77,74	H 10,77	Cl 11,49	
	Gef. „ 77,80	„ 10,85	„ 11,36,	11,36

1,7358 g in Benzol zu 25 ccm gelöst ($c = 6{,}94$), α_D im 2-dm-Rohr $= -4{,}95^0$, $[\alpha]_D^{21{,}5} = -35{,}7^0$.

Das Hydrochlorid des l-β-Difenchens, auf obige Weise dargestellt, schmolz bei 79°.

1,6285 g in Benzol zu 25 ccm gelöst ($c = 6{,}51$), α_D im 2-dm-Rohr $= +4{,}65^0$, $[\alpha]_D^{21{,}5} = +35{,}7^0$.

Auf dieselbe Weise wurde noch das d,l-β-Difenchenhydrochlorid aus krystallinem d,l-β-Difenchen (in quantitativer Ausbeute) erhalten. Zarte Blättchen, Schmp. 80°. — Gemische von racemischem und optisch-aktivem Hydrochlorid schmelzen bei etwa 71—75°.

Aus den flüssigen Difenchengemischen, die durch Dimerisation von racemischen Fenchenen dargestellt waren (S. 91), wurde das krystalline d,l-β-Difenchenhydrochlorid nur in einer Ausbeute von 24,9 bzw. 25,7% d. Th. erhalten.

Die annäherungsweise bestimmte Löslichkeit des optisch-aktiven Hydrochlorids in einigen Lösungsmitteln ist ein wenig größer als die des racemischen (Gramm in 100 ccm):

	Eisessig	Chlorwasserstoff-Eisessig	Aceton
d-β-Difenchenhydrochlorid	1,7	1,3	5,3
d,l-β-Difenchenhydrochlorid	1,4	1,1	3,3

β-Difenchenhydrobromid (IXb)

Das Hydrobromid des d-β-Difenchens wurde durch Behandeln des Difenchens mit überschüssigem, bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff–Eisessig dargestellt. Die durch Zusatz von Wasser ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Rohausbeute quantitativ. Dünne Blättchen aus Aceton, Schmp. 76—78°.

5,215 g Subst.: 12,980 g CO_2, 4,360 g H_2O. — 0,1501, 0,2317 g Subst.: 0,0785, 0,1239 g AgBr.

$C_{20}H_{33}Br$ (353,18) Ber. C 67,95 H 9,42 Br 22,63
Gef. „ 67,90 „ 9,37 „ 22,26, 22,76

2,2523 g in Benzol zu 14,18 ccm gelöst (c = 15,89), α_D in 0,5-dm-Rohr = − 5,25°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 66,1°.

Die Regenerierung des β-Difenchens aus dem Hydrobromid läßt sich leicht vornehmen, so durch 2-tägiges Stehenlassen in überschüssiger alkoholischer Kaliumhydroxydlösung bei Zimmertemperatur oder durch Erwärmen des Hydrobromids im Luftstrom bei etwa 70°. — Das Hydrochlorid muß man dagegen lange Zeit in alkoholischer Kalilösung kochen oder 5 Stunden in Chinolin bei 150° erhitzen, um ein einigermaßen reines β-Difenchen zu erhalten.

Bromierung des β-Difenchens

Mit 1 Mol Brom. 2 g des d-β-Difenchens in 150 ccm Eisessig verbrauchten schnell 31,0 ccm einer Brom–Eisessiglösung (die für 1 Mol Brom berechnete Menge war 30,2 ccm). Die Farbe blieb nach diesem Zusatz längere Zeit bestehen. Wasser wurde zugesetzt, das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und mit reichlichen Mengen Wasser gewaschen. (In dem Waschwasser wurden 1,14 Mol Bromwasserstoff als AgBr nachgewiesen). Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther bei Zimmertemperatur vertrieben und der Rückstand mehrere Tage lang im Vakuumexsiccator über Natronkalk bewahrt. Farb- und geruchlose Flüssigkeit (Subst. I). Später wurden die in der Flüssigkeit allmählich gebildeten Krystalle abgesaugt und auf Ton gepreßt. Die Substanz schmilzt nach Umkrystallisieren aus Benzol (kleine Prismen) bei 48—49° (Subst. II). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

0,2481 g Subst. I, 0,2525, 0,1501 g Subst. II: 0,1342, 0,1348, 0,0801 g AgBr.

$C_{20}H_{31}Br$ (351,17) Ber. Br 22,76 Gef. Br 23,02, 22,72, 22,71

0,2805 g Subst. II in Benzol zu 9,94 ccm gelöst (c = 2,82), α_D im 1-dm-Rohr = + 8,59°, $[\alpha]_D^{20,5}$ = + 304,6°.

Die Monobromverbindung (Subst. II) ist gegen soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung beständig und verbraucht nur

sehr langsam Brom in Eisessiglösung. Bei langem Aufbewahren wird sie unter Bromwasserstoffabspaltung und Braunfärbung zersetzt.

Bromierung nach P. Lipp[1]). 2 g d-β-Difenchen wurden in 10 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und bei -8^0 allmählich mit 1,17 g trockenem Brom (1 Mol) in 7 ccm CS_2-Lösung versetzt, wonach der Bromverbrauch sofort deutlich langsamer wurde. (Schon im Anfang wurde die Entwicklung von HBr konstatiert.) Das Lösungsmittel wurde i. V. bei Raumtemperatur rasch verdampft und darin bis zur Gewichtskonstanz gelassen. Dicke, beinahe geruchlose Flüssigkeit.

0,3255 g Subst.: 0,1802 g AgBr.

$C_{20}H_{31}Br$ (351,17) Ber. Br 22,76 Gef. Br 23,56

Die in der Flüssigkeit später in reichlicher Menge gebildeten Krystalle erwiesen sich identisch mit der oben beschriebenen Monobromverbindung (Mischschmelzpunkt).

Mit 2 Mol Brom. 3 g d-β-Difenchen wurden in 5 ccm Chloroform gelöst und eine 3,249-norm. Brom–Chloroformlösung bei Zimmertemperatur zugetröpfelt. Die HBr-Entwicklung war deutlich. Bei etwa 7 ccm (1 Mol Brom = 6,8 ccm) wurde die Entfärbung des Broms deutlich langsamer. Im ganzen wurden 13,6 ccm (= 2 Mol Brom) zugesetzt und nach der unter starker HBr-Entwicklung erfolgten Reaktion das Lösungsmittel und der Bromwasserstoff i. V. vertrieben. Die nach einigen Tagen gebildeten Krystalle wurden aus Aceton umkrystallisiert (2,3 g). Schöne, farblose Nadeln, Schmp. 108—109,5°.

4,523 mg Subst.: 9,285 mg CO_2, 2,925 mg H_2O. — 0,1273 g Subst.: 0,1110 mg AgBr.

$C_{20}H_{30}Br_2$ (430,20) Ber. C 55,80 H 7,03 Br 37,16
Gef. „ 55,98 „ 7,24 „ 37,11

1,7625 g in Benzol zu 25 ccm gelöst (c = 7,05), α_D im 2-dm-Rohr = + 28,75°, $[\alpha]_D^{21}$ = + 203,9°.

Die Dibromverbindung läßt sich unverändert aufbewahren. Beim längeren Stehen mit überschüssigem Brom in Chloroformlösung wird eine Bromwasserstoff-Entwicklung bemerkbar.

Auch das β-Difenchenhydrobromid (IXb) verbraucht in $CHCl_3$-Lösung Brom unter starker HBr-Entwicklung. Bisher konnte jedoch kein bestimmtes Reaktionsprodukt aus der Lösung isoliert werden.

---

[1]) P. Lipp, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 569 (1923), Darstellung des as. Diphenyläthylendibromids.

Dihydro-β-difenchen (VIII)

5,445 g d-β-Difenchen wurden in 50 ccm Eisessig mit 150 mg Platinmohr[1]) (nach Willstätter-Feulgen) unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 7,5 Stunden waren 465 ccm (0°, 760 mm) Wasserstoff aufgenommen worden (für 1 Mol berechnet sich 448 ccm), wonach kein Wasserstoff mehr verbraucht wurde. Das zum Teil gelöste Dihydro-β-Difenchen wurde durch Wasserzusatz abgeschieden und in ätherischer Lösung mit Natronlauge gewaschen. Nach dem Vertreiben des getrockneten Äthers destillierte der ganze Rückstand unter 10 mm bei 178,5 bis 179°. Geruchlose Flüssigkeit. Gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung völlig beständig; verbraucht nur eine minimale Menge Brom.

4,218, 4,476 mg Subst.: 13,575, 14,350 mg CO_2, 4,610, 5,010 mg H_2O.

$C_{20}H_{34}$ (274,27) Ber. C 87,50 H 12,50
Gef. „ 87,79, 87,42 „ 12,23, 12,52

$d_4^{20} = 0{,}9397$, $n_D^{20,4} = 1{,}4990$ ($n_D^{20} = 1{,}4992$), M_D ber. 85,76, gef. 85,73. α_D im 0,25-dm-Rohr = + 8,49°, $[\alpha]_D^{20} = + 36{,}14°$.

Titration des β-Difenchens mit Benzopersäure

1,0118 g d-β-Difenchen wurden bei 0° mit 50 ccm 0,342-norm. Benzopersäure–Chloroformlösung versetzt und aus der in Eiswasser aufbewahrten Lösung von Zeit zu Zeit Proben zur Titration[2]) (vgl. Tab. 3) entnommen. — Die Benzopersäure–Chloroformlösung war durch längeres Aufbewahren so stabilisiert worden, daß die Kontrollösung während der Reaktionsdauer gar keine Veränderung erlitt.

Tabelle 3

Zeit	0	1′	10′	1h30′	11h35′	25h	34h
5 ccm der Lösung verbrauchen ccm n/10-Thiosulfat	16,74	9,15	8,75	7,50	5,45	5,10	5,10
Atome Sauerstoff verbraucht	0	1,04	1,10	1,27	1,55	1,60	1,60

[1]) Mit Palladiumkatalysatoren (in Methanol) ist die Hydrierung nicht gelungen.

[2]) Die Titrationen wurden nach H. Meerwein, J. prakt. chem. [2] 113, 22 (1926), ausgeführt.

Die Reaktion ist also im Anfang äußerst schnell. Mehr als 1,65 Mol Benzopersäure wurden bei keinem sorgfältig ausgeführten Versuch verbraucht.

Oxydation des β-Difenchens mit Kaliumpermanganat

Die Operation wurde in Acetonlösung ausgeführt. — Man verwendet zweckmäßig einen großen Überschuß an dem Oxydationsmittel, da das Aceton jedenfalls den größten Teil desselben verbraucht.

50 g d-β-Difenchen wurden in 2 Liter mit Kaliumpermanganat gereinigtes Aceton gelöst. Es wurden 100 ccm Wasser und 10 g Kaliumcarbonat zugesetzt und die Lösung auf dem Wasserbad in schwachem Sieden gehalten. Das fein geriebene Kaliumpermanganat wurde in Portionen von 5—10 g, je nach der Entfärbung der Lösung zugesetzt. Die Lösung hielt sich fortwährend alkalisch. Nach etwa 80 Stunden waren 500 g Kaliumpermanganat verbraucht. Die Lösung wurde heiß filtriert, der Manganschlamm erst mit heißem Aceton gewaschen und dann noch längere Zeit damit im Soxhletapparat behandelt, um die letzten Reste eines in reichlicher Menge gebildeten, neutralen, schwer löslichen Oxydationsproduktes (im folgenden als „NO" bezeichnet) aus dem Braunstein zu entfernen. Von den vereinigten Auszügen wurde das Aceton durch einen hohen Widmeraufsatz abdestilliert und der Rückstand mit Wasser und Äther angerührt. Die hierbei ausgeschiedene Verbindung „NO", etwa 20 g, wurde abgesaugt und mit ein wenig Äther nachgewaschen.

β-Fenchocamphoron (X). Die ätherische Lösung wurde von der wäßrigen Schicht abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Aus dem Rückstand, 19,8 g, destillierten (70—72°/7 mm) 8,6 g einer halbfesten Substanz, Schmelzpunkt nach dem Abpressen auf Ton 54—59°. Aus dieser Substanz bildet sich augenblicklich und in guter Ausbeute ein Semicarbazon, Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Methanol 198,5°. Mit dem Semicarbazon des aus dem β-Fenchen der d-Fenchonreihe durch Ozonolyse dargestellten β-Fenchocamphorons gemischt gab es keine Depression des Schmelzpunktes.

5,671 mg Subst.: 12,790 mg CO_2, 4,510 mg H_2O. — 4,191 mg Subst.: 0,751 ccm N_2 (18°, 764 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$ (195,16)	Ber.	C 61,50	H 8,78	N 21,54
	Gef.	„ 61,50	„ 8,90	„ 21,13

Das aus dem Semicarbazon mit Oxalsäure und Wasserdampfdestillation befreite Keton schmolz bei 62—64°. Mit dem β-Fenchocamphoron (Darstellung vgl. oben, Schmp. 64°) gemischt keine Schmelzpunktsdepression.

Der in Äther gelöste, nach dem Abdestillieren des β-Fenchocamphorons zurückgebliebene Rückstand zeigte sich als unverändertes β-Difenchen, das durch ein wenig des schon obengenannten neutralen Oxydationsproduktes verunreinigt war.

β-Fenchancarbonsäure (XI). Der mit Aceton extrahierte Braunstein wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht, die wäßrige Lösung mit der obenerwähnten wäßrigen Schicht vereinigt, mit Äther gewaschen, eingedampft und mit Salzsäure mineralsauer gemacht. Die ausgeschiedene Carbonsäure, 13,6 g, wurde aus etwas verd. Eisessig umkrystallisiert. Dünne rhombische Blättchen, Schmp. 101°. Leicht löslich in Äther, Cyclohexan, Alkohol, etwas schwerer in Aceton, sehr schwer löslich in Wasser. — Das Natriumsalz der Säure krystallisiert aus Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist, in weißen, glänzenden Schuppen und eignet sich vortrefflich zur Reinigung der Säure.

5,526 mg Subst.: 14,680 mg CO_2, 4,990 mg H_2O.

$C_{11}H_{18}O_2$ (182,14) Ber. C 72,49 H 9,96 Gef. C 72,47 H 10,11

0,1052 g Subst. verbrauchten 5,75 ccm n/10-NaOH; ber. 5,78 ccm.

3,1585 g in Alkohol zu 25 ccm gelöst ($c = 12{,}63$), α_D im 2-dm-Rohr = + 2,06°, $[\alpha]_D^{23°} = +8{,}15°$.

Das obengenannte neutrale Oxydationsprodukt („NO“) (XXIV?) wurde aus Aceton umkrystallisiert. Feine Nadeln, Schmp. 201—202°. Löst sich ziemlich leicht in Dioxan, viel schwerer in Äther, Aceton, Alkohol und Eisessig. Praktisch unlöslich in Wasser.

4,172, 4,569, 4,487 mg Subst.: 12,015, 13,155, 12,900 mg CO_2, 4,120, 4,635, 4,460 mg H_2O.

$C_{20}H_{32}O_2$ (304,26)	Ber.	C 78,88	H 10,60
$C_{20}H_{34}O_2$ (306,27)	Ber.	„ 78,35	„ 11,19
	Gef.	„ 78,54, 78,50, 78,40	„ 11,05, 11,35, 11,12

Gegen Kaliumpermanganat in heißer wäßriger, alkalischer Acetonlösung ist das neutrale Oxydationsprodukt, aus dem bisher kein Semicarbazon erhalten werden konnte, äußerst beständig. Nach lange fortgesetzter Behandlung wurde als Oxydationsprodukt nur eine kleine Menge der Säure $C_{11}H_{18}O_2$ (XI) isoliert. Der größte Teil der Substanz wurde unverändert zurückerhalten.

Gegen Alkalien beständig wird die Substanz „NO" durch Säuren leicht verändert. Über die hierhergehörigen Reaktionen wird später berichtet.

Durch Erhitzen der Verbindung „NO" in einem kleinen Kolben (Metallbad) auf etwa 300° zersetzt sich die Substanz. Aus dem Rohdestillat wurde durch eine erneute Destillation u. a. eine bei 194—210° siedende Fraktion erhalten. Diese Fraktion war gegen Kaliumpermanganat ungesättigt und gab eine deutliche Aldehydreaktion (Silberspiegel). Es bildete ein Semicarbazon, Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Alkohol (Nadeln) 182—185°. Mit dem Semicarbazon des β-Fenchocamphorons gemischt eine starke Depression des Schmelzpunktes. — Die Analysen weisen darauf hin, daß hier ein (allerdings noch ziemlich unreines) Semicarbazon des der β-Fenchancarbonsäure (XI) entsprechenden Aldehyds $C_{11}H_{18}O$ vorlag.

4,926, 5,939 mg Subst.: 11,820, 14,155 mg CO_2, 4,170, 4,980 mg H_2O. — 4,677 mg Subst.: 0,708 ccm N_2 (22°, 762 mm).

$C_{12}H_{21}ON_3$ (223,19)	Ber.	C 64,52	H 9,48	N 18,83
	Gef.	„ 65,44, 64,99	„ 9,48, 9,38	„ 17,57

3,1 g der Verbindung „NO" wurden in 80 ccm Eisessig gelöst und bei 50° mit einer titrierten Chromsäuremischung (1,1 Atom Sauerstoff) versetzt. Die grüne Lösung wurde in Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumhydroxydlösung gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand (2,4 g) i. V. destilliert.

Das Destillat, $Sdp._{14}$ 85—90°, wog 1,8 g. Es war aldehydhaltig (Silberspiegel) und gab beim Behandeln mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung eine kleine Menge der β-Fenchancarbonsäure (XI). Daraus zu schließen wird durch Chromsäureoxydation der Verbindung „NO" das obengenannte Aldehyd $C_{11}H_{18}O$ gebildet.

In der Hauptsache bestand das Destillat aber aus dem β-Fenchocamphoron, was durch die Darstellung des Semicarbazons und den Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des aus dem β-Fenchen dargestellten β-Fenchocamphorons bewiesen wurde.

Ozonisation des β-Difenchens

10 g β-Difenchen wurden in 40 ccm Tetrachlormethan gelöst und unter energischer Eiskühlung mit Ozon bis zur Beständigkeit gegen Brom behandelt. Der Hauptteil des

Lösungsmittels wurde i. V. abdestilliert und der flüssige Rückstand nach F. C. Whitmore und J. M. Church[1]) mit Zinkstaub und heißem Wasser, zuletzt bei Siedetemperatur und unter Zusatz von etwas Eisessig turbiniert. Das Wasserdampfdestillat (A) wurde alkalisch gemacht, die neutralen Substanzen daraus in Petroläther aufgenommen, aus dieser Lösung der Petroläther abgetrieben und der Rest i. V. destilliert. Das Destillat (B), $Sdp._{10}$ 75—87° (2,1 g) war aldehydhaltig (Silberspiegelreaktion), weshalb es in sodaalkalischer, wäßriger Acetonlösung mit Kaliumpermanganat behandelt wurde, um das Aldehyd zu der β-Fenchancarbonsäure zu oxydieren. — Die unoxydiert gebliebenen neutralen Substanzen wurden wiederum mit Wasserdampf übergetrieben und in Petroläther (C) aufgenommen.

Die β-Fenchancarbonsäure (XI) wurde sowohl aus dem alkalisch gemachten Wasserdampfdestillat (A) als auch aus dem zinksalzhaltigen Rückstand herausgearbeitet und als sein schwer lösliches Natriumsalz gereinigt. Ausbeute an krystalliner Säure 1,4 g; der ölige Rückstand wog 2,6 g. Durch die obenerwähnte Kaliumpermanganatoxydation wurden 0,4 g dieser Säure in großer Reinheit (Schmelzpunkt des Rohproduktes 99,5—100,5°) gewonnen, was beweist, daß in dem Destillat (B) das der β-Fenchancarbonsäure entsprechende Aldehyd $C_{11}H_{18}O$ (vgl. S. 98) wirklich vorhanden war.

β-Fenchocamphoron (X). Aus der Petrolätherlösung (C) wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand auf die übliche Weise mit Semicarbazidhydrochlorid- und Kaliumacetatlösung sowie mit Alkohol versetzt. Nachdem sie über Nacht gestanden hatte, wurde die Lösung mit Natriumcarbonat neutralisiert und Wasserdampf (D) hindurchgeleitet. Das zurückgebliebene Semicarbazon (1 g) schmolz, nach Umkrystallisieren aus Alkohol, bei 199—200°. Mit dem Semicarbazon des durch Ozonisation des β-Fenchens der d-Fenchonreihe erhaltenen β-Fenchocamphorons gemischt, war keine Schmelzpunktsdepression zu beobachten.

---

[1]) F. C. Whitmore u. J. M. Church, J. Amer. chem. Soc. 54, 3712 (1932). — Auch die Apparatur glich hauptsächlich der von diesen Autoren gebrauchten.

3,911 mg Subst.: 8,825 mg CO_2, 3,090 mg H_2O. — 4,381 mg Subst.: 0,790 ccm N_2 (18°, 764 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$ (195,16)	Ber. C 61,50	H 8,78	N 21,54
	Gef. „ 61,53	„ 8,84	„ 21,27

In oxalsaurer Lösung gespalten gab das Semicarbazon ein Keton, Schmp. 64°, das mit dem aus dem β-Fenchen der d-Fenchonreihe dargestellten β-Fenchocamphoron, Schmp. 64 bis 65°, gemischt, keine Schmelzpunktsdepression gab.

0,9972 g Subst. in Äther zu 9,95 ccm gelöst ($c = 10{,}02$), α_D im 1-dm-Rohr = − 1,54°, $[\alpha]_D^{17} = -15{,}36°$ [1]).

0,4800 g Subst. in Alkohol zu 9,95 ccm gelöst ($c = 4{,}83$), α_D im 1-dm-Rohr = + 0,36°, $[\alpha]_D^{17} = +7{,}5°$ [2]).

β-Fenchenhydrat (XVI). Mit Wasserdampf (D) ging eine Substanz über, die in der Vorlage erstarrte (etwa 0,5 g). Sie wurde auf Ton gepreßt und sublimiert. Lange Nadeln vom Schmp. 67—68°. Geruch etwa an den des Isofenchols erinnernd.

5,445 mg Subst.: 15,555 mg CO_2, 5,700 mg H_2O.

$C_{10}H_{18}O$ (154,14)	Ber. C 77,85	H 11,77	Gef. C 77,91	H 11,71

Die Eigenschaften dieser Verbindung: keine Semicarbazonbildung, völlige Beständigkeit gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung usw. riefen den Gedanken hervor, daß sie ein tertiärer Alkohol, und zwar das β-Fenchenhydrat sei. Die rac. Form dieser Verbindung haben G. Komppa und S. Beckmann [3]) dargestellt u. a. durch Verseifen des tertiären „Isofenchylchlorids" oder β-Fenchenhydrochlorids, das seinerseits sowohl aus Isofenchylalkohol mit Phosphorpentachlorid oder aus β-Fenchen durch Addition von Chlorwasserstoff entsteht [4]). In optisch-aktiver Form wurde das β-Fenchenhydrat jetzt

---

[1]) Nach O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **302**, 384 (1898), zeigt das aus dem D, d-Fenchen (β-Fenchen der d-Fenchonreihe) dargestellte β-Fenchocamphoron in ätherischer Lösung den Drehungswert $[\alpha]_D = -16{,}69°$.

[2]) Daß das β-Fenchocamphoron der d-Fenchonreihe im Alkohol, umgekehrt wie im Äther, nach rechts dreht, haben wir auch für das direkt aus dem β-Fenchen dargestellte β-Fenchocamphoron nachgewiesen.

[3]) G. Komppa u. S. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. **503**, 130 (1933).

[4]) Vgl. W. Qvist, Liebigs Ann. Chem. **417**, 314, 316 (1918).

durch Behandeln des aus Isofenchol der d-Fenchonreihe erhaltenen „Isofenchylchlorids" mit verd. Kaliumhydroxydlösung dargestellt. Beim Sublimieren lange Nadeln, Schmp. 67,5—68°. — Durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Methanol ebenfalls Nadeln mit unverändertem Schmelzpunkt.

4,837 mg Subst.: 13,790 mg CO_2, 5,120 mg H_2O.

$C_{10}H_{18}O$ (154,14) Ber. C 77,86 H 11,77 Gef. C 77,78 H 11,84

0,9035 g Subst. in Benzol zu 9,95 ccm gelöst ($c = 9{,}08$), α_D im 1-dm-Rohr $= -0{,}24°$, $[\alpha]_D^{20} = -2{,}64°$.

Das Phenylurethan krystallisierte aus Petroläther in Nadeln, Schmp. 92—93°.

5,449 mg Subst.: 0,243 ccm N_2 (19°, 760 mm).

$C_{17}H_{23}O_2N$ (273,19) Ber. N 5,13 Gef. N 5,21

Daß die obengenannte, durch Ozonisation des β-Difenchens erhaltene Verbindung $C_{10}H_{18}O$ wirklich das optisch-aktive β-Fenchenhydrat ist, wurde durch Bestimmung des Mischschmelzpunktes beider Verbindungen — keine Depression — bewiesen. Auch die Phenylurethane beider Verbindungen — das aus der erstgenannten Verbindung dargestellte Phenylurethan krystallisierte ebenfalls aus Petroläther in Nadeln vom Schmp. 92—93° — ergaben keine Depression des Mischschmelzpunktes.

Dehydratation des β-Fenchenhydrats. Um Wasser aus dem optisch-aktiven β-Fenchenhydrat abzuspalten, wurde das (aus „Isofenchylchlorid") dargestellte β-Fenchenhydrat (4 g) mit reinem Seesand gemischt und in einem kleinen Destillierkolben im Metallbad rasch erhitzt. Das zusammen mit Wasser übergegangene Öl wurde mit Calciumchlorid getrocknet und über Natrium rektifiziert, wobei der größte Teil, etwa 2 g, bei 152—154°/765 mm siedete.

$d_4^{20} = 0{,}8573$, $n_D^{18,9} = 1{,}4644$ ($n_D^{20} = 1{,}4639$), $M_D = 43{,}78$. α_D im 0,25-dm-Rohr $= +12{,}41°$, $[\alpha]_D^{19,2} = +57{,}85°$.

Auf Grund seiner obigen Eigenschaften bestand das Terpen zum größten Teil aus optisch recht reinem β-Fenchen (XIV). Dasselbe wurde durch die Bildung einer sehr reinen β-Oxyfenchensäure bei der Kaliumpermanganatoxydation des Terpens bestätigt; Schmelzpunkt des Rohproduktes 138—139°, keine

Schmelzpunktsdepression mit der aus dem ursprünglichen β-Fenchen dargestellten β-Oxyfenchensäure (Schmp. 138–139°). Es enthielt aber auch eine reichliche Menge des γ-Fenchens (XV), was durch die mit Phenylazid erfolgte Bildung von entsprechendem Hydrotriazol[1]), Schmp. 177—178°, nachgewiesen wurde.

Lacton $C_9H_{14}O_2$ (XXV bzw. XXVI). Bei der Zinkstaubbehandlung des Ozonids war eine ölige Substanz entstanden, die mit Wasserdampf nicht überdestillierte. Sie wurde mit Äther extrahiert, mit Soda gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand (1,85 g) i. V. destilliert. Es ging allmählich (zwischen 120—205°/10 mm) eine dickflüssige Substanz über, die im Eisschrank teilweise krystallinisch wurde. Die Krystalle wurden auf Ton gepreßt und mit Petroläther nachgewaschen. Nach Umkrystallisieren aus Benzol–Petroläther grobe Nadeln, Schmp. 118,5°.

5,111 mg Subst.: 13,170 mg CO_2, 4,165 mg H_2O.

$C_9H_{14}O_2$ (154,11) Ber. C 70,08 H 9,16 Gef. C 70,28 H 9,12

0,0672 g Subst. verbrauchten beim Erwärmen mit einem Überschuß Natronlauge 4,31 ccm n/10-NaOH; ber. für ein Lacton $C_9H_{14}O_2$ 4,36 ccm.

Bei einem Versuch, die dem Lacton entsprechende Oxysäure aus der alkalischen Lösung nach Ansäuern zu isolieren, wurde ein dickflüssiges Öl erhalten, das zum Teil aus den Krystallen des Lactons bestand.

Zur Darstellung des Lactons auf anderem Wege wurden 1,9 g β-Fenchocamphoron (X) (der d-Fenchonreihe) mit Caroscher Säure (flüssiges Reagens) oxydiert[1]). Aus der mit Natriumcarbonat ausgewaschenen Ätherlösung wurde, nach Abdestillieren des Äthers, das Lacton sofort in Form eines Kuchens vom Schmp. 113—116° erhalten (1,5 g). Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol–Petroläther grobe, wasserklare Prismen, Schmp. 118,5°. Mit dem durch Ozonisation des β-Difenchens erhaltenen Lacton gemischt, keine Schmelzpunktsdepression.

---

[1]) K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **501**, 28 (1933); **515**, 178 (1935).

[1]) Nach A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3628 (1899).

5,529 mg Subst.: 14,160 mg CO_2, 4,475 mg H_2O.

$C_9H_{14}O_2$ (154,11) Ber. C 70,08 H 9,16 Gef. C 69,85 H 9,06

0,4632 g Subst. in Benzol zu 9,95 ccm gelöst ($c = 4{,}66$), α_D im 1-dm-Rohr = + 0,76°, $[\alpha]_D^{15} = + 16{,}32°$.

Molekulargewichtsbestimmung. 9,34, 9,7 mg Substanz in 98,06, 360,7 mg Campher. $\Delta = 8{,}1$, 4,3°.

$C_9H_{14}O_2$ Ber. M 154 Gef. M 470, 250.

Die Ozonisation des β-Difenchens wurde auch mit größeren Mengen des letzteren ausgeführt. Auch in dem Falle, daß das Ozonid nur durch Erwärmen mit Wasser zersetzt wurde, wurden alle die obenerwähnten Zersetzungsprodukte desselben gebildet. Die Menge des β-Fenchocamphorons war jedoch in diesem Falle etwas geringer.

Derivate und Abbau der β-Fenchan-2-carbonsäure (XI)

Das β-Fenchancarbonsäurechlorid wurde zuerst mit Hilfe von Phosphorpentachlorid (1 Mol) dargestellt. Das Rohprodukt dieser Reaktion wurde zuerst mit etwa 0,2, später mit etwa 1 Mol Brom versetzt und mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Es konnte kein Bromverbrauch wahrgenommen werden. Nach Abdestillieren des Broms und des Phosphoroxychlorids i. V. wurde der Rückstand durch Kochen mit überschüssiger Natronlauge zurück in die β-Fenchancarbonsäure verwandelt.

Später wurde das Chlorid durch Kochen mit einem Überschuß an Thionylchlorid dargestellt (die Reaktion beginnt schon bei Zimmertemperatur). Nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids wurde das β-Fenchancarbonsäurechlorid i. V. destilliert. $Sdp._{10}$ 106—106,5°. Leichtbewegliche Flüssigkeit.

0,2176 g Subst.: 0,1565 g AgCl.

$C_{11}H_{17}OCl$ (200,60) Ber. Cl 17,68 Gef. Cl 17,79

Das o-Toluidid der β-Fenchancarbonsäure bildet sich leicht schon beim Zusammenmischen des Säurechlorids mit o-Toluidin; die Reaktion wurde durch Erwärmen vervollständigt. Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 163—163,5°.

6,335 mg Subst.: 0,293 ccm N_2 (23°, 755 mm).

$C_{18}H_{25}ON$ (271,21) Ber. N 5,17 Gef. N 5,30

Anhydrid der β-Fenchancarbonsäure wurde erhalten, als das mit Phosphorpentachlorid dargestellte rohe Chlorid der Säure mit kalter Natriumhydroxydlösung versetzt wurde. Es entstand ein Niederschlag, der aus Aceton umkrystallisiert wurde. Glänzende Blättchen, Schmp. 95°.

5,172 mg Subst.: 14,415 mg CO_2, 4,540 mg H_2O.

$C_{22}H_{34}O_3$ (346,27) Ber. C 76,22 H 9,90 Gef. C 76,02 H 9,82

Das Anhydrid ist offenbar schon dem rohen Chlorid beigemengt; aus dem reinen Chlorid wurde das Anhydrid durch Behandlung mit Natriumhydroxyd nicht gebildet. — Durch Verseifen des Anhydrids mit heißer Natronlauge wurde die β-Fenchancarbonsäure in quantitativer Menge zurückgebildet.

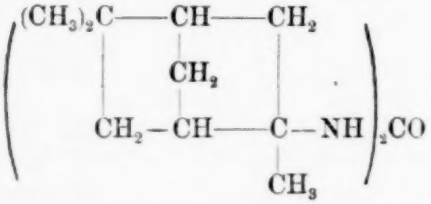
β-Fenchancarbonsäureamid (XII)

Das aus 7,3 g β-Fenchancarbonsäure mit Thionylchlorid dargestellte Säurechlorid wurde, in abs. Äther gelöst, unter Schütteln bei 0° in eine mit trocknem Ammoniak gesättigte Ätherlösung zugetröpfelt. Dabei wurde ein starker Strom von trocknem Ammoniak durch die letztgenannte Lösung geleitet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rest mit Wasser gewaschen. Ausbeute 6,9 g, Schmp. 172—173°. Das Amid krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln, Schmelzpunkt wie oben 172—173°. In Benzol, Wasser und Äther ist das Amid sehr schwer löslich.

6,019, 4,784 mg Subst.: 15,965, 12,735 mg CO_2, 5,680, 4,405 mg H_2O. — 5,107 mg Subst.: 0,339 ccm N_2 (22°, 758 mm).

$C_{11}H_{19}ON$ (181,16)	Ber. C 72,88	H 10,57	N 7,73
	Gef. „ 72,37, 72,60	„ 10,56, 10,31	„ 7,66

Harnstoffderivat des β-Fenchans (XXVIII)

XXVIII 

6,32 g (1 Mol) β-Fenchancarbonsäureamid wurden zu einer Natriumhypobromitlösung aus 7 g (5 Mol) Natriumhydroxyd und 5,57 g (1 Mol) Brom in 35 ccm Wasser unter Eiskühlung zu-

gesetzt und 1 Stunde lang energisch geschüttelt. Alsdann wurde Wasserdampf durchgeleitet und das Destillat in verd. Salzsäure aufgefangen. Nach dem Eindampfen dieser Lösung wurde nur eine kleine Menge Amino-β-fenchanhydrochlorid, Schmelzpunkt 243° (Zers.) erhalten. Der mit Wasserdampf nicht überdestillierte Teil des Reaktionsproduktes erstarrte zu einem weißen Körper (5,3 g). Aus Alkohol krystallisiert es in Nadeln, die sich bei 285°, unter Bildung leichtflüchtiger Substanzen, zersetzen. Auf Grund der Analyse stellt die Substanz das obengebildete Harnstoffderivat (XXVIII) dar.

5,440 mg Subst.: 15,080 mg CO_2, 5,325 mg H_2O. — 4,648 mg Subst.: 0,340 ccm N_2 (23°, 759 mm).

$C_{21}H_{36}ON_2$ (332,31)	Ber.	C 75,84	H 10,92	N 8,43
	Gef.	„ 75,60	„ 10,95	„ 8,43

0,0730 g Subst. in Chloroform zu 9,95 ccm gelöst (c = 0,73), α_D im 1-dm-Rohr = + 0,20°, $[\alpha]_D^{17}$ = + 27,3°.

Amino-2-β-fenchan (XIII)

Das obige Harnstoffderivat (XXVIII) wurde durch 3-stündiges Kochen in 50%-iger alkoholischer Kalilösung nicht verändert. Es wurde deshalb mit festem überschüssigem Kaliumhydroxyd gemischt und in einem kleinen Destillationskolben in einem Metallbad bei etwa 280° erhitzt, wobei das Amino-β-Fenchan bei etwa 170° in nahezu theoretischer Ausbeute überdestillierte.

Das Amino-β-Fenchan ist eine ölige Flüssigkeit mit starkem Amingeruch. An der Luft zieht es gierig Kohlendioxyd an unter Bildung eines festen Carbonats. Sein Hydrochlorid krystallisiert aus wäßrig-alkoholischer Lösung in großen durchsichtigen Pyramiden, die Krystallwasser enthalten und im Vakuumexsiccator verwittern.

6,979 mg Subst.: 14,615 mg CO_2, 6,620 mg H_2O. — 4,588 mg Subst.: 0,253 ccm N_2 (27°, 761 mm). — 0,2109 g Subst.: 0,1420 g AgCl. — 0,1198 g Subst. bei 110° bis zur Gewichtskonstanz (10 Stunden) getrocknet, Gewichtsverlust 0,0114 g.

	$C_{10}H_{20}NCl \cdot H_2O$				
Ber.	C 57,78	H 10,68	N 6,75	Cl 17,08	H_2O 8,68
Gef.	„ 57,13	„ 10,62	„ 6,28	„ 16,66	„ 9,52

Die krystallwasserhaltige Substanz schmilzt teilweise bei 74°, wird aber unter Verdunsten des Wassers wieder fest und

schmilzt bei etwa 242—244° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Auch die wasserfreie Verbindung wurde analysiert.

5,316 mg Subst.: 12,260 mg CO_2, 5,025 mg H_2O. — 6,043 mg Subst.: 0,336 ccm N_2 (19°, 764 mm). — 0,2226 g Subst.: 0,1693 g AgCl.

$C_{10}H_{20}NCl$ (189,63)	Ber.	C 63,28	H 10,63	N 7,39	Cl 18,70
	Gef.	„ 62,90	„ 10,57	„ 6,54	„ 18,81

0,7028 g Subst. (wasserfrei) in Alkohol zu 9,95 ccm gelöst ($c = 7{,}07$), α_D im 1-dm-Rohr = + 0,615°, $[\alpha]_D^{24} = + 8{,}69°$.

Benzoylverbindung des Amino-β-fenchans. Das β-Aminofenchanhydrochlorid (1 Mol) wurde in wäßriger Lösung mit 10%-iger Natriumhydroxydlösung (8 Mol NaOH) und Benzoylchlorid (5 Mol) versetzt und so lange geschüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden war (nach Schotten-Baumann). Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol 3-mal bis zur Konstanz des Schmelzpunktes, 159,5—160°, umkrystallisiert. Schöne Nadeln.

4,878 mg Subst.: 14,145 mg CO_2, 3,980 mg H_2O. — 6,611 mg Subst.: 0,287 ccm N_2 (18°, 764 mm).

$C_{17}H_{23}ON$ (257,19)	Ber.	C 79,32	H 9,02	N 5,45
	Gef.	„ 79,09	„ 9,13	„ 5,12

Über die Mischschmelzpunkte mit den Benzoylverbindungen des auf anderem Wege dargestellten Amino-β-fenchans bzw. des Amino-α-fenchans vgl. S. 109 und 111.

Trockendestillation des Amino-β-fenchanhydrochlorids

2 g Hydrochlorid wurden in einem kleinen Destillationskölbchen der Trockendestillation unterworfen. Bei etwa 260° (Metallbad) fing das Terpen an überzudestillieren. Das mit Wasser gewaschene und mit Calciumchlorid getrocknete Destillat wog 1,3 g (ber. 1,44 g). Über Natrium destilliert siedete das Terpen bei 152—153,5° (0,8 g).

$d_4^{25,0} = 0{,}8531$, daraus $d_4^{20} = 0{,}8578$, $n_D^{24,8} = 1{,}4615$ ($n_D^{20} = 1{,}4637$, $M_D = 43{,}81$ (ber. für $C_{10}H_{16}$ = 43,51). α_D im 1-dm-Rohr = + 47,93°, $[\alpha]_D^{24,8} = + 56{,}17°$.

Das Terpen besteht also zum größten Teil aus optisch recht reinem β-Fenchen (XIV) der d-Fenchonreihe. Es

gab durch Kaliumpermanganatoxydation β-Oxyfenchensäure, Schmelzpunkt des Rohproduktes 135—136°, Mischschmelzpunkt ohne Depression. Wie gewöhnlich enthält es aber auch reichlich γ-Fenchen (XV), Schmelzpunkt des mit Phenylazid gebildeten Abduktes[1]) 177—178°.

Umsetzung des Amino-β-fenchans mit salpetriger Säure: β-Fenchenhydrat (XVI)

2 g Amino-β-fenchanhydrochlorid wurden in einer Lösung von 2 g Kaliumnitrit gelinde erwärmt.

Nach einigen Minuten sublimierten in den oberen Teil des Siedekolbens etwa 75 mg glänzende Krystalle, die herausgenommen und mit Salzsäure versetzt eine sofortige Bildung von Stickstoffoxyden hervorriefen. Die salzsaure Lösung schied beim Eindunsten Krystalle ab: Schmp. 242° (Zers.), keine Depression mit dem Amino-β-fenchanhydrochlorid. Die sublimierte Verbindung war wahrscheinlich das Nitrit des Amino-β-fenchans.

Bei stärkerem Sieden der Reaktionslösung ging allmählich ein Öl über, das im Kühler beinahe vollständig erstarrte. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Salzsäure (Stickoxydentwicklung!) und Abpressen auf Ton wurden 1,2 g einer Verbindung erhalten, welche einmal sublimiert bei 67,5—68° schmolz und keine Depression mit dem aus „Isofenchylchlorid" (S. 101) oder durch Ozonisation des β-Difenchens erhaltenen β-Fenchenhydrat ergab.

5,040 mg Subst.: 14,335 mg CO_2, 5,215 mg H_2O.

$C_{10}H_{18}O$ (154,14) Ber. C 77,86 H 11,77 Gef. C 77,57 H 11,58

Das Phenylurethan krystallisierte aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 92—93°. Gemische mit den Phenylurethanen der obengenannten β-Fenchenhydrate: keine Depression des Schmelzpunktes.

Darstellung des Amino-β-fenchans aus β-Fenchan[2])

β-Fenchan (XVII)

Das β-Fenchen, das zur Darstellung von β-Fenchan diente, war aus Isofenchol[3]) dargestellt und dann sorgfältig fraktioniert

[1]) K. Alder u. G. Stein, a. a. O.
[2]) Vgl. S. Nametkin, Liebigs Ann. Chem. 440, 60 (1924).
[3]) Nach W. Qvist, Liebigs Ann. Chem. 417, 313 (1918).

worden. Zur Hydrierung gelang eine Fraktion mit folgenden Eigenschaften:

Sdp.$_{774}$ 157—157,5°. $d_4^{20} = 0{,}8615$, $n_D^{16,0} = 1{,}4707$ ($n_D^{20} = 1{,}4689$), $M_D = 43{,}95$. α_D im 1-dm-Rohr = + 54,92°, $[\alpha]_D^{16} = + 63{,}47°$.

12,8 g von obigem β-Fenchen wurden in 25 ccm Methanol gelöst und mit 0,15 g Platinmohr nach Willstätter-Feulgen versetzt. Die berechnete Menge Wasserstoff wurde sehr rasch aufgenommen. Das β-Fenchan wurde mit Wasser gewaschen, mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbad intensiv gerührt und schließlich über Natrium destilliert. Sdp.$_{763}$ 163—163,5°.

4,102 mg Subst.: 13,095 mg CO_2, 4,745 mg H_2O.

$C_{10}H_{18}$ (138,14) Ber. C 86,88 H 13,13 Gef. C 87,05 H 12,94

$d_4^{20} = 0{,}8570$, $n_D^{17,6} = 1{,}4596$ ($n_D^{20} = 1{,}4585$), $M_D = 44{,}00$ (ber. 43,98). α_D im 1-dm-Rohr = 12,64°, $[\alpha]_D^{17,6} = - 14{,}71°$.

Nitro-2-β-fenchan (XVIII)

11 g β-Fenchan wurden mit 40 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,075) 6 Stunden bei 130—135° erhitzt. Die Weiterbehandlung der gebildeten Produkte geschah nach Nametkin[1]). Das tertiäre Nitro-β-fenchan wurde als ein farbloses, dickflüssiges Öl vom Sdp.$_{10}$ 111° erhalten. Ausbeute 2,5 g.

7,028 mg Subst.: 16,970 mg CO_2, 5,900 mg H_2O. — 11,045 mg Subst.: 0,702 ccm N_2 (23°, 755 mm).

$C_{10}O_{17}O_2N$ (183,15)	Ber.	C 65,53	H 9,36	N 7,65
	Gef.	„ 65,83	„ 9,39	„ 7,28

$d_4^{20} = 1{,}0521$, $n_D^{11,8} = 1{,}4834$ ($n_D^{20} = 1{,}4797$), $M_D = 49{,}40$ (ber. 49,52). 1,0380 g Subst. in Äthylalkohol zu 9,95 ccm gelöst ($c = 10{,}44$), α_D im 1-dm-Rohr = + 0,57°, $[\alpha]_D^{16} = + 5{,}46°$.

β-Fenchocamphoron (X). Bei der Destillation des tertiären Nitro-β-fenchans destillierten zuerst ein wenig unverändertes β-Fenchan, alsdann eine kleine Zwischenfraktion mit ausgeprägtem Ketongeruch. Sie gab ein Semicarbazon, Schmelzpunkt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol 197—199°.

[1]) S. Nametkin, a. a. O.

4,849 mg Subst.: 10,900 mg CO_2, 3,665 mg H_2O. — 3,340 mg Subst.: 0,634 ccm N_2 (21°, 758 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$ (195,16)	Ber.	C 61,50	H 8,78	N 21,54
	Gef.	„ 61,30	„ 8,46	„ 21,97

Mit dem Semicarbazon des wie gewöhnlich dargestellten β-Fenchocamphorons gemischt, gab dieses Semicarbazon keine Schmelzpunktsdepression.

Amino-2-β-fenchan (XIX)

Das tert. Nitro-β-fenchan (1,5 g) wurde mit Zinn und Salzsäure in Alkohollösung reduziert. Das aus der stark alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf abgetriebene Amin wurde in verd. Salzsäure aufgenommen und die saure Lösung mit Petroläther gewaschen und eingedampft. Es krystallisierten anfangs 0,2 g Hydrochlorid, das zuerst bei 65°, dann bei 225° (Zers.) schmolz (vgl. S. 106). Der undeutlich krystallisierte größere Teil des Hydrochlorids wurde in die Benzoylverbindung überführt (vgl. S. 106). Diese schmolz nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol (Nadeln) bei 156,5—157,5° und gab keine Schmelzpunktsdepression mit der Benzoylverbindung des aus der β-Fenchancarbonsäure hergestellten Amins.

Darstellung des Amino-α-fenchans [1])

α-Fenchan (XX)

Das α-Fenchen wurde aus reinem Fenchol der d-Fenchonreihe nach der Xanthogenatmethode dargestellt und durch 4-maliges Fraktionieren von dem gleichzeitig entstandenen Cyclofenchen getrennt. Zur Hydrierung gelang eine bei 157,9 bis 158°/748 mm siedende Fraktion mit folgenden Eigenschaften:

$d_4^{20} = 0{,}8696$, $n_D^{19,9} = 1{,}4742$ ($n_D^{20} = 1{,}4742$), $M_D = 43{,}99$ (ber. 43,51). α_D im 1-dm-Rohr $= -36{,}42°$, $[\alpha]_D^{19,7} = -41{,}86°$.

25 g α-Fenchen wurden in 25 ccm Äthanol gelöst und mit 0,1 g Platinmohr nach Willstätter-Feulgen hydriert. Ziemlich rasch wurden 4640 ccm Wasserstoff (21°, 756,7 mm) verbraucht (ber. 4560 ccm). Nach der Reinigung mit Kaliumpermanganat siedete das α-Fenchan scharf bei 165,3°/752 mm.

4,762 mg Subst.: 15,200 mg CO_2, 5,640 mg H_2O.

$C_{10}H_{18}$ (138,14) Ber. C 86,88 H 13,13 Gef. C 87,05 H 13,25

$d_4^{20} = 0{,}8639$, $n_D^{19,8} = 1{,}4626$ ($n_D^{20} = 1{,}4625$), MR = 43,99 (ber. 43,98). α_D im 1-dm-Rohr $= -34{,}22°$, $[\alpha]_D^{19,8} = -39{,}60°$.

[1]) Vgl. S. Nametkin, a. a. O.

Nitro-2-α-fenchan (XXI)

Das α-Fenchan wurde ganz wie oben das β-Fenchan mit Salpetersäure behandelt. Das tertiäre Nitro-α-fenchan, $Sdp._{16}$ 122°, ist eine durchsichtige, campherartige Masse von eigentümlichem, ziemlich angenehmen Geruch, Schmp. 57—58°. Sehr leicht löslich in Äthylalkohol, Äther und Petroläther.

4,238 mg Subst.: 10,200 mg CO_2, 3,560 mg H_2O. — 6,673 mg Subst.: 0,423 ccm N_2 (20°, 758 mm).

$C_{10}H_{17}O_2N$ (183,15)	Ber.	C 65,52	H 9,36	N 7,65
	Gef.	„ 65,65	„ 9,40	„ 7,37

1,4530 g Subst. in Alkohol zu 25 ccm gelöst ($c = 5{,}81$), α_D im 2 dm-Rohr = − 9,78°, $[\alpha]_D^{22} = -84{,}1°$.

α-Fenchocamphoron. Bei der Destillation des tertiären Nitro-α-fenchans destillierten zuerst ein wenig unverändertes α-Fenchan, alsdann eine bei etwa 92—99°/20 mm siedende, teilweise erstarrende Fraktion. Diese gab ein Semicarbazon, Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 220—221°.

5,552 mg Subst.: 12,520 mg CO_2, 4,450 mg H_2O. — 3,372 mg Subst.: 0,618 ccm N_2 (19°, 755 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$ (195,16)	Ber.	C 61,50	H 8,79	N 21,54
	Gef.	„ 61,49	„ 8,97	„ 21,29

Mit dem Semicarbazon des aus dem α-Fenchen durch Ozonisation dargestellten α-Fenchocamphorons gemischt, war keine Depression des Schmelzpunktes zu beobachten. Also ist bei der Nitrierung des α-Fenchans als Nebenprodukt das α-Fenchocamphoron entstanden. — Die Bildung eines Ketons $C_{10}H_{16}O$ [Isobornylon Nametkins[1])] haben wir bei der Behandlung des α-Fenchans mit Salpetersäure nicht konstatieren können.

Aus der sauren, wäßrigen Nitrierflüssigkeit wurde die cis-Apocamphersäure, Schmp. 206—207°, auf dieselbe Weise, wie es schon Nametkin[2]) gemacht hat, isoliert. — Schmelzpunkt des Anhydrids 177—178,5°.

Amino-2-α-fenchan (XXII)

Die Reduktion des tert. Nitro-α-fenchans wurde wie oben mit Zinn und Salzsäure ausgeführt. Das nach der Wasser-

[1]) S. Nametkin, a. a. O. Vgl. S. Nametkin u. A. Sseliwanowa, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **57**, 65 (1925); C. **1926**, I, 2689.

[2]) S. Nametkin, a. a. O.

dampfdestillation in Petrolätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknete Amino-α-fenchan hatte den Sdp.$_{765}$ 201,3—201,5°. Feste, sehr weiche Masse mit starkem Amingeruch, Schmelzpunkt 26—27,5°.

4,7628 g Subst. in Alkohol zu 25 ccm gelöst (c = 19,05), α_D im 2-dm-Rohr = − 20,51°, $[\alpha]_D^{22}$ = − 53,8°.

Das Amin wurde in Alkohollösung ins Hydrochlorid überführt. Das in schönen Blättchen krystallisierte Hydrochlorid zersetzt sich bei etwa 270°.

6,012, 5,433 mg Subst.: 13,860, 12,575 mg CO_2, 5,700, 5,080 mg H_2O. — 4,135 mg Subst.: 0,246 ccm N_2 (16°, 772 mm).

$C_{10}H_{20}NCl$ (189,63)	Ber. C 63,28	H 10,63		N 7,39
	Gef. „ 62,87, 63,13	„ 10,61, 10,47		„ 7,14

0,6520 g Subst. in Alkohol zu 9,95 ccm gelöst (c = 6,55), α_D im 1 dm-Rohr = − 1,70°, $[\alpha]_D^{20,5}$ = − 25,9°.

Die nach Schotten-Baumann dargestellte Benzoylverbindung des Amino-α-fenchans wurde nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol in groben Nadeln vom Schmelzpunkt 155—155,5° erhalten. Die Mischung mit dem Benzoylderivat des aus der Säure $C_{11}H_{18}O_2$ dargestellten Amino-β-Fenchans schmolz bei 133—136°.

4,289 mg Subst.: 12,425 mg CO_2, 3,490 mg H_2O. — 5,672 mg Subst.: 0,255 ccm N_2 (22°, 745 mm).

$C_{17}H_{23}ON$ (257,19)	Ber. C 79,32	H 9,02	N 5,45
	Gef. „ 79,02	„ 9,11	„ 5,10

Trockendestillation des Amino-α-fenchanhydrochlorids

Die Trockendestillation des Amino-α-fenchanhydrochlorids wurde auf dieselbe Weise wie die des Amino-β-fenchanhydrochlorids (S. 104) vorgenommen. 6,66 g Hydrochlorid gaben 4,6 g Terpen (ber. 4,8 g). Es siedeten (über Natrium) bei 752 mm:

Fr. I, 148,5—153,5°, 1,1 g. Fr. II, 153,5—157,5°, 2,4 g.

Fr. I. d_4^{20} = 0,8618, $n_D^{21,2}$ = 1,4638 (n_D^{20} = 1,4643), M_D = 43,62. α_D im 1-dm-Rohr = − 17,19°, $[\alpha]_D^{19}$ = − 19,92°.

Fr. II. d_4^{20} = 0,8645, $n_D^{21,2}$ = 1,4690 (n_D^{20} = 1,4695), M_D = 43,90. α_D im 1-dm-Rohr = − 21,43°, $[\alpha]_D^{19}$ = − 24,76°.

Bei der Oxydation mit einer kleinen Menge Kaliumpermanganat wurde aus der Fr. I eine Oxyfenchensäure (roh) vom Schmp. 142—146°, aus Fr. II vom Schmp. 152—155° erhalten. Mit der aus reinem α-Fenchen dargestellten α-Oxyfenchensäure (Schmp. 155—156°) gaben die Säuren keine Schmelzpunktsdepression. — Mit Phenylazid gab das Terpen kein Addukt, woraus zu schließen ist, daß es kein γ-Fenchen enthält. Wahrscheinlich enthält es neben dem α-Fenchen nur etwas Cyclofenchen.

Das flüssige Nebenprodukt des krystallinen β-Difenchens

Vorläufig (vgl. S. 82) seien nur einige Versuche über die Eigenschaften und Reaktionen dieser Substanz kurz erwähnt.

Das von dem krystallisierten Teil des β-Difenchens befreite Dimerisationsprodukt der Fenchene, das noch eine beträchtliche Menge von β-Difenchen gelöst enthält, ist ein farb- und geruchloses, schwerbewegliches Öl, $Sdp._{10}$ 170—172°, $Sdp._{760}$ 325—327°.

$d_4^{20} = 0{,}9432$, $n_D^{22{,}8} = 1{,}5077$ ($n_D^{20} = 1{,}5090$), M_D ber. = 85,29, M_D gef. = 86,24, $EM_D = + 0{,}95$, $E\Sigma_D = + 0{,}35$. — α_D im 1-dm-Rohr = + 32,22°, $[\alpha]_D^{20} = + 34{,}16°$.

Durch Kaliumpermanganat ist das flüssige Gemisch gleich schwer oxydierbar wie das krystalline β-Difenchen.

Bei der Hydrierung (Verfahren vgl. S. 95) verbraucht das flüssige Gemisch sehr genau 1 Mol H_2. Das Hydrierungsprodukt hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{34}$ und erweist die für diesen gesättigten Kohlenwasserstoff berechnete Molekularrefraktion.

Beim Behandeln mit Bromwasserstoff–Eisessig bildet sich ein teilweise öliges Produkt, das die Zusammensetzung $C_{20}H_{33}Br$ besitzt. Der krystalline Teil erweist sich als identisch mit dem Hydrobromid (IXb) des krystallinen β-Difenchens.

Ebenso verhält sich das flüssige Difenchengemisch gegen Chlorwasserstoff–Eisessig. Aus dem obengenannten Gemisch ($[\alpha]_D^{20} = + 34{,}16°$) wurden 52,4% d. Th. an krystallinem β-Difenchenhydrochlorid (IXa) erhalten; im allgemeinen wechselt die Menge desselben von 50—65%.

Bei der Titration mit Benzopersäure, die gleichzeitig mit der Titration des β-Difenchens (S. 95) ausgeführt wurde, ver-

brauchte das flüssige Gemisch in 11 Minuten 0,98, in 32 Stunden 1,28 Atome Sauerstoff.

Gegen Brom verhält sich das flüssige Difenchengemisch im wesentlichen wie das β-Difenchen.

Isomerisation des β-Difenchens

Die Isomerisation des β-Difenchens durch aktiviertes Floridin wurde in verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln studiert. Zur Verfolgung der Reaktion wurde der schon oben (S. 88) beschriebene Apparat benutzt. Die ganze Anordnung und Ausführung der Versuche war dieselbe wie bei der Dimerisation der Fenchene.

Als Beispiel erwähnt sei eine Isomeration von 5 g β-Difenchen, in Toluol zu 35 ccm gelöst.

Tabelle 4

Zeit	0	$2^h31'$	$4^h22'$	$16^h22'$	$23^h30'$	46^h	145^h
$[\alpha]_D^{ca.\ 20^\circ}$	+ 66,3	+ 38,2	+ 36,1	+ 35,2	+ 33,5	+ 32,5	+ 31,3°
Katalysatorzusatz	1 g	—	1 g	1 g	—	—	—

Produkte von mehreren Versuchen (der Endwert von $[\alpha]_D$ im Mittel etwa + 30°) wurden vereinigt, das Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel durch Wasserdampfdestillation entfernt und das in Ätherlösung getrocknete Dimere i. V. destilliert. Sdp.$_{10}$ 169—172°, 35,7 g. Rückstand (sehr dickflüssig) 3 g.

Aus dem Destillat krystallisierten allmählich 7 g von β-Difenchen, die abfiltriert wurden. Der flüssige Teil hatte die Eigenschaften:

$$d_4^{20} = 0{,}9436, \quad n_D^{20{,}7} = 1{,}5091 \ (n_D^{20} = 1{,}5094), \quad M_D \text{ gef.} = 86{,}22,$$
$$EM_D = +0{,}93, \quad E\Sigma_D = +0{,}34.$$
$$\alpha_D \text{ im 1-dm-Rohr} = +20{,}47^\circ, \quad [\alpha]_D^{20{,}6} = +21{,}70^\circ.$$

Wie die physikalischen so sind auch die chemischen Eigenschaften dieses flüssigen Gemisches denen des obengenannten Gemisches sehr ähnlich. Es erübrigt sich, die diesbezüglichen Versuche und deren Ergebnisse hier wiederzugeben. — An krystallinem β-Difenchenhydrochlorid (IXa) wurden aus diesem Difenchengemisch nur 37,1 % d. Th. erhalten, was wohl

im Zusammenhang mit dem ziemlich niedrigen Drehungswert dieses Difenchengemisches steht.

Die für die vorliegende Arbeit benötigte erhebliche Menge von Fenchenen haben hauptsächlich die Herren Stud. chem. A. Lehtipuro und H. Leitso von technischem Fenchol ausgehend hergestellt. Die Analysen sind von Herrn Mag. phil. A. Auterinen ausgeführt worden.

Dem Finnischen Kulturfonds (Suomen Kulttuurirahasto), der durch ein Stipendium die Durchführung dieser Untersuchung sehr gefördert hat, sei der wärmste Dank ausgesprochen.

Mitteilung aus dem Organisch- und Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Szeged (Ungarn)

Über das (Anti-phenyl)-phenyl-thio-methyl-ketoxim

Ein Versuch zur Synthese von Benzo-meta-thiazin-Abkömmlingen

Von **Elemér Vinkler**

(Eingegangen am 1. April 1941)

Das Verhalten der Keto-thio-äther-oxime bei der Beckmannschen Umlagerung wurde bisher kaum untersucht. Als Untersuchungsmaterial habe ich das bereits von Delisle[1]) beschriebene (Phenyl-thio-methyl)-phenyl-keton (I) gewählt. Das daraus hergestellte Oxim wurde nach Beckmann[2]) umgelagert — einerseits: um auf den sterischen Aufbau des Oxims Rückschluß zu ziehen, anderseits: um mit dem erwarteten Säureamid (IV) zu der Synthese von Benzo-meta-thiazin-Derivaten (V) eine Brücke zu schlagen.

Die Darstellung des Keto-thio-äthers (I) wurde auf Grund einer von Fries[3]) und Mitarbeiter stammenden Methode vereinfacht. Delisle[4]) baute den Keto-thio-äther aus Natriumphenyl-mercaptid und Phenacylbromid auf. Es gelingt aber die Kondensation in recht guter Ausbeute auch mit freiem Thiophenol, falls sie sich in alkalischem Medium vollzieht. Der Keto-thio-äther liefert mit Hydroxylamin glatt das erwartete Oxim (II) bzw. (III). Das Oxim, welches vollkommen einheitlich erschien, lagert sich in absolut ätherischer Lösung

[1]) Delisle, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 309 (1889).

[2]) Beckmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 998 (1886).

[3]) Fries, Heering, Hemmecke, Siebert, Liebigs Ann. Chem. **527**, 109 (1937).

[4]) Delisle, a. a. O.

mit Hilfe von Phosphorpentachlorid zu einem Säureamid um. Theoretisch sind hier, nach sterischer Lagerung der Substituenten des asymmetrischen Oxims, — gemäß der Hantzsch- und Wernerschen[1]) Auffassung — zwei isomere Säureamide zu erwarten (VI) und (IV).

Die eine Isomere wäre das Anilid der Phenyl-thio-glykolsäure (VI), die andere das Phenyl-thio-methyl-benzamid (IV). Im letzteren Fall sollte das Säureamid, entsprechend der analogen Synthese der Isochinolinbasen vom Papaverintyp, durch wasserentziehende Mittel Phenyl-benzo-meta-thiazin (V) liefern. Die Versuche, zu der vorgenannten Base (V) zu gelangen, schlugen fehl. Die Bildung der Base (V) fällt aus. Daher sollte das Säureamid das erstgenannte (VI) sein. Dieses zu beweisen, habe ich das Anilid der von Ramberg[2]) beschriebenen Phenyl-thio-glykolsäure (VII) aus den Komponenten aufgebaut. Über die Konstitution der Phenyl-thio-glykolsäure (VII) besteht kein Zweifel, denn der Aufbau erfolgt durchsichtigerweise in alkalischem Medium aus Thiophenol (VIII) und Chloressigsäure (IX). Das aus dieser Säure dargestellte Anilid (VI) erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit dem durch die Beckmannsche Umlagerung gewonnenen Säureamid (VI).

Aus diesem Ergebnis geht es eindeutig hervor, daß, falls bei der Beckmannschen Umlagerung der Platzwechsel zwischen den in trans-Stellung stehenden Substituenten — gemäß der Meisenheimerschen[3]) Regel — erfolgt, das untersuchte Oxim das (Anti-phenyl)-phenyl-thio-methyl-ketoxim (II) war.

Es wurden mit dem genannten Oxim (II) verschiedene Isomerisierungsversuche angestellt, um zu der (Syn-phenyl)-stereoisomeren Modifikation (III) zu gelangen. Man konnte weder aus dem längere Zeit im Schießrohr in alkoholischer Lösung erhitzten, noch in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelten (Anti-phenyl)-Oxim (II) zum (Syn-phenyl)-Oxim gelangen.

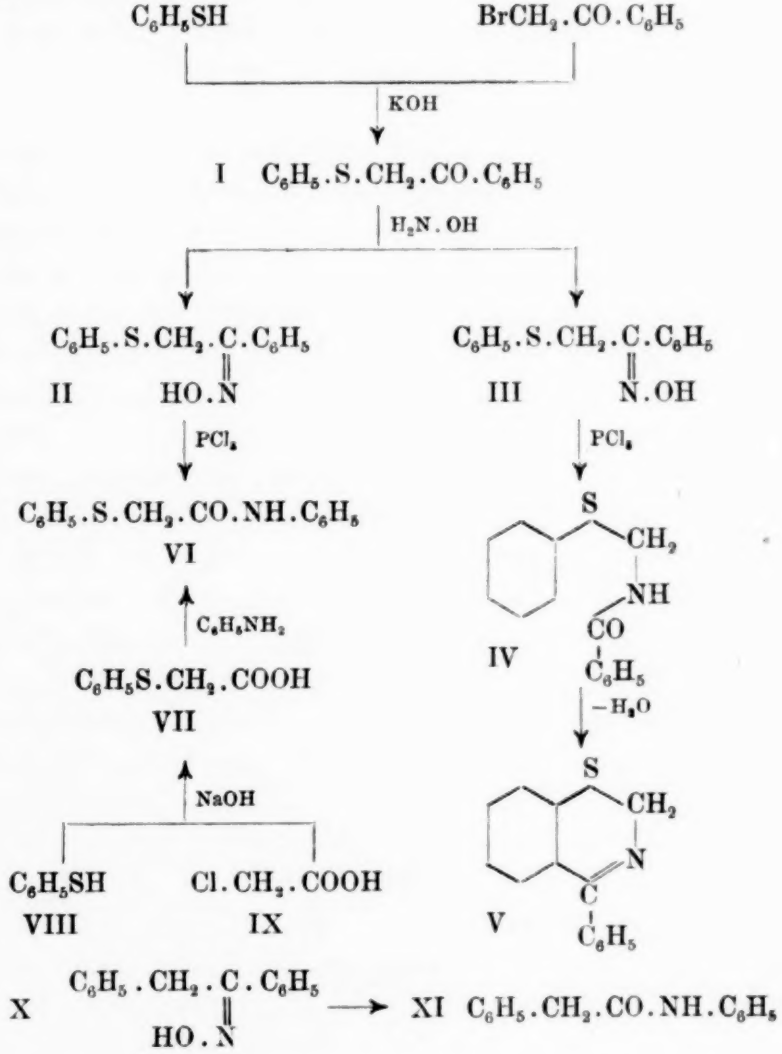
Es ist nicht ohne Interesse, zu erwähnen, daß das von Günther[4]) dargestellte Desoxy-benzoinoxim (X) ebenfalls nur

---

[1]) Hantzsch u. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 11 (1890).
[2]) Ramberg, Z. physik. Chem. **34**, 562 (1900).
[3]) Meisenheimer, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 3206 (1921).
[4]) Günther, Liebigs Ann. Chem. **52**, 68 (1889).

in einer Form zu fassen war. Dieses Oxim liefert bei der Beckmannschen Umlagerung Phenylessigsäureanilid (XI). Dementsprechend ist das Oxim das (Anti-phenyl)-desoxy-benzoin-oxim (X). Das (Anti-phenyl)-phenyl-thio-methyl-ketoxim (II) läßt sich durch Eingliedern einer Thioäthergruppe in das (Antiphenyl)-desoxy-benzoin-oxim (X)-Gerüst ableiten. Ob nun das gleiche Verhalten dieser zwei Ketoxime bei der Beckmannschen Umlagerung eine aus der analogen Konstitution hervorgehende gemeinschaftliche Ursache hat, läßt sich aus den vorhandenen Versuchsdaten noch nicht feststellen.

Die Versuche werden in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.



Versuche

(Phenyl-thio-methyl)-phenyl-keton (I)

Eine Lösung von 10 g reinem Phenacylbromid und 5 ccm frisch destilliertem Thiophenol in 50 ccm Alkohol wurde nach und nach mit einer konz. wäßrigen Lösung von 5 g Kalilauge versetzt. Die Reaktion tritt unter Erwärmung und Auftreten einer orangeroten Farbe ein. Nach 2-stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch mit etwa 200 ccm Wasser verdünnt. Es fiel ein bald zu einer Krystallmasse erstarrendes, orangerot gefärbtes Öl aus. Der feste Körper wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid i. V. wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose, derbe, eigenartig riechende Prismen (8,5 g). Ausbeute 77 % d. Th. Schmp. 52—53°.

(Anti-phenyl)-phenyl-thio-methyl-ketoxim (II)

Eine Aufschlämmung von 5,5 g (Phenyl-thio-methyl)-phenyl-keton in 60 ccm Alkohol wurde mit 2,5 g fein pulverisiertem Hydroxylammoniumchlorid versetzt. Zu dieser Mischung wird — bei Zimmertemperatur — eine Lösung von 1,5 g Natronlauge in 4 ccm Wasser zugefügt. Es erfolgt eine gelinde Erwärmung des Reaktionsgemisches unter Kochsalzausscheidung und Gelbfärbung. Nach 1-tägigem Stehen wird die alkalische Suspension mit verd. Salzsäure genau neutralisiert und das Oxim durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser gefällt. Farblose lange Nadeln (5,5 g). Zur Analyse wurde die Verbindung aus wäßrigem Alkohol 4-mal umgelöst. Die Krystalle erscheinen auch unter der Lupe vollkommen einheitlich. Schmelzpunkt 81—82°.

5,005 mg Subst. (bei 60° i. V. getr.): 12,665 mg CO_2, 2,365 mg H_2O.

$C_{14}H_{13}ONS$ (243,1) Ber. C 69,08 H 5,39 Gef. C 69,07 5,29

Beckmannsche Umlagerung des (Anti-phenyl)-phenyl-thio-methyl-ketoxims (II)

2 g reines, umgelöstes Oxim (II) wurden in 20 ccm absolutem Äther gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Kühlung nach und nach 3 g fein pulverisiertes Phosphorpentachlorid zugesetzt. Nach 1-tägigem Stehen wird das Reaktionsgemisch vorsichtig

mit Wasser und nachher mit verd. Sodalösung geschüttelt. Die über Calciumchlorid getrocknete Lösung wird eingedampft. Der Rückstand wog 1,9 g. Dieses Rohprodukt wurde zur Analyse aus Äther — unter Anwendung von Tierkohle — 4-mal umkrystallisiert. Seidenglänzende, lange, dünne, farblose Nadeln. Schmp. 82—83°. Die Substanz gab mit dem Oxim (II) eine starke Schmelzpunktdepression. Analyse:

4,410 mg Subst. (bei 60° i. V. getr.): 11,130 mg CO_2, 2,122 mg H_2O.

$C_{14}H_{13}ONS$ (243,1) Ber. C 69,08 H 5,39 Gef. C 68,83 H 5,39

Ringschlußversuche mit dem Amid VI

1 g der nach Beckmann umgelagerten Verbindung wurde in 10 ccm abs. Chloroform gelöst und 1 ccm reinem Phosphoroxychlorid versetzt. Die Lösung wurde 1 Stunde gekocht. Nach 2-stündigem Stehen wurde die Lösung bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gründlich gewaschen. Nach dem Verjagen des Chloroforms ließ die Lösung eine bald erstarrende Krystallkruste zurück. Die Krystalle wurden durch Umlösen aus Benzol-Petroläther gereinigt. Schmp. 82—83°. Sie gaben mit der Verbindung VI keine Schmelzpunktdepression.

Das Ergebnis war dasselbe, wenn der Versuch in Xylol bei höherer Temperatur durchgeführt wurde.

S-Phenyl-thio-glykolsäure-anilid (VI)

0,85 g (0,005 Mol) nach Ramberg[1]) dargestellte S-Phenyl-thio-glykolsäure wurde mit 0,5 g (0,005 Mol) frisch destilliertem Anilin 2,5 Stunden in ein auf 150° erhitztem Glycerinbad gehalten. Es entstand eine klare Schmelze, deren Farbe während der Reaktion in Fuchsinrot umschlägt. Nach 12 Stunden langem Stehen wird die entstandene Krystallkruste in Äther heiß aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit verd. Salzsäure, verd. Natronlauge und schließlich mit Wasser gründlich gewaschen. Nach dem Trocknen der Lösung mit Chlorcalcium wird der Äther abdestilliert. Der Rückstand wog 1,3 g. Die Krystalle wurden unter Anwendung von Tierkohle aus Äther-Ligroin umgelöst. Feine radial angeordnete Nadeln. Schmelz-

[1]) Vgl. Anm. 2 S. 116.

punkt 82—83°. Die Substanz gab mit der durch die Beckmannsche Umlagerung gewonnenen Verbindung keine Schmelzpunktdepression.

Isomerisierungsversuche[1])

a) Eine Lösung von 1,0 g (Anti-phenyl)-phenyl-thio-methyl-ketoxim in 5 ccm Alkohol wurde 20 Stunden im Schießrohr bei einer Temperatur von 150° gehalten. Die entstandene braunrote Lösung wurde mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand erstarrte im evakuierten Exsiccator zu einer harzigen Krystallmasse. Diese wurde auf Ton gestrichen und danach aus Benzol-Petroläther umgelöst. Schmp. 82—83°. Die Verbindung gab mit dem Ausgangsmaterial keine Schmelzpunktdepression.

b) Eine Lösung von 1,0 g (Anti-phenyl)-phenyl-thio-methyl-ketoxim in 20 ccm abs. Äther wurde unter Kühlung mit trocknem Salzsäuregas gesättigt. Nach 2-stündigem Einleiten des Gases wurde das Reaktionsgemisch 3 Stunden stehen gelassen und kurz aufgekocht. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Sodalösung — bis zum Erreichen einer neutralen Reaktion — wurde getrocknet und eingedampft. Die Aufarbeitung des Rückstandes geschieht in der unter a) angegebenen Weise. Die erhaltene Substanz schmolz bei 82—83° und gab mit dem Ausgangsmaterial keine Schmelzpunktdepression.

[1]) Vgl. z. B. A. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2335 (1890).

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany